Münster 1936 No 61 Phil Di

PHARMAZEUTISCHE CHEMIE

# Studien über Oelkautschuk

## INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster

Vorgelegt von

Rudolf Salchow

aus Herford

1936

Gutenberg-Druckerei Theodor Bröcker, Münster (Westf.), Rosenplatz 10

Tag der mündlichen Prüfung: 28. X. 1935.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier.

Referent: Herr Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern gewidmet.

# Inhaltsübersicht.


I. Allgemeines über Oelkautschuk: Seite

1. Wege zum Ersatz des Naturkautschuks . . . . . 5
2. Abriß der Geschichte des Oelkautschuks . . . . . 7
3. Wirtschaftliche Bedeutung des Faktis . . . . . 8
4. Fabrikation des Faktis . . . . . 10
5. Physikalische Eigenschaften des Faktis . . . . . 11
6. Untersuchung von Faktis auf chemischem Wege . . . . . 13
7. Über die chem. Vorgänge bei der Faktisbildung und die bisherigen Versuche zur Aufstellung von Konstitutionsformeln des Oelkautschuks 15

II. Eigene Versuche:

1. Vorbemerkungen über Rhodanierungsprodukte . . . . . 23
2. Darstellung von Elaidin- und Brassidinsäure . . . . . 24
3. Rhodanierung von Fettsäuren . . . . . 25
4. Salze und Ester von Dirhodanfettsäuren . . . . . 27
5. Darstellung der „Merkaptosäuren" . . . . . 28
   a) „Merkaptoelaidinsäure" . . . . . 28
   b) „Merkaptobrassidinsäure" . . . . . 30
6. Bestimmung des Molekulargewichts der „Merkaptosäuren" nach der kryoskopischen Methode . . . . . 31
7. Konstitution der bei der „Merkaptierung" erhaltenen Stoffe . . . 32
   a) Carboxylfunktion . . . . . 32
   b) Merkaptostruktur . . . . . 33
   c) Thioketostruktur . . . . . 34
   d) Disulfidformel . . . . . 35
   e) Doppelbindung . . . . . 36
   f) Dithianformel . . . . . 39
8. Darstellung von „Merkaptosäuren" aus freien Fettsäuren mit Schwefelchlorür . . . . . 42
9. Umwandlung der Dithianfettsäuren in Oelkautschuk . . . . . 44
10. Physikalische Eigenschaften des Säurefaktis . . . . . 45
11. Chemische Untersuchung des Säurefaktis . . . . . 46
12. Untersuchung des Reaktionsverlaufes der Bildung von Säurefaktis
    a) Bestimmung des Jodverbrauches . . . . . 49
    b) Aenderung der Reaktionspartner . . . . . 49
    c) Bariumsalz der Faktislatex . . . . . 50
13. Diskussion der Struktur des Säurefaktis . . . . . 51
14. Technische Verwertungsmöglichkeiten für Säurefaktis . . . . . 54
15. Resultat . . . . . 55
16. Zur Theorie der Faktisbildung . . . . . 56

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547221_0243

# I. Allgemeines über Oelkautschuk.

Fragen der Rohstoffbeschaffung stehen heute in Deutschland im Vordergrund des technologischen Interesses. Neben Baumwolle sowie Oelen u. Fetten ist es neben anorganischen Rohstoffen besonders der Kautschuk, der in beträchtlichen Mengen eingeführt werden muß. Seine Beschaffung war bereits während des Weltkrieges ein wichtiges Problem. Es gab den Anstoß zur Ausarbeitung synthetischer Verfahren, die in erster Linie für die Herstellung von Hartkautschuk von Bedeutung wurden.

Die Synthese des natürlichen Kautschuks ist an sich durch die bekannten Arbeiten von C. Harries und F. Hofmann gelöst. An Stelle des Isoprens wurde fabrikatorisch das Dimethyl-butadien zum sogenannten Methylkautschuk polymerisiert. Dieses Kunstprodukt erfüllt in Bezug auf Elastizität bei Dauerbenutzung nicht die technischen Anforderungen, die hauptsächlich von der in starkem Aufblühen befindlichen Automobilindustrie gestellt werden. Außerdem sind sie wirtschaftlich im Vergleich zum natürlichen Kautschuk nicht konkurrenzfähig. Es besteht aber kein Zweifel, daß im Notfall, zum Beispiel bei völliger Unterbindung der Einfuhr, auf den Methylkautschuk zurückgegriffen werden kann, zumal die wissenschaftliche Erforschung des Kautschukproblems in jüngster Zeit zu bemerkenswerten Ergebnissen gelangt ist.

Unter den zahlreichen elastischen Massen, die als Ersatz des Kautschuks in Vorschlag gebracht worden sind, befindet sich bis heute kein Material, das auch nur annähernd befriedigt. Am nächsten kommt dem Kautschuk in bezug auf elastische Eigenschaften das jüngst auf den Markt gebrachte Thiokol, das später noch erörtert werden wird. Dagegen gibt es Zusatzstoffe, die nicht nur eine Streckung des Kautschuks erlauben, sondern auch seine Eigenschaften bei bestimmten Verwendungszwecken verbessern. Unter diesen verdient in erster Linie der Oelkautschuk genannt zu werden, der unter dem Namen Faktis ein seit über 50 Jahren bekanntes Handelsprodukt ist. Er entsteht bei Einwirkung von Schwefel oder bestimmten Schwefelverbindungen auf pflanzliche und tierische Fette. Seine Druckelastizität ist bemerkenswert. Dem natürlichen Kautschuk beigemischt, erhöht er dessen Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, ohne seine Elastizität wesentlich zu verringern. Man könnte einwenden, daß es sich hier um ein Material handelt, das aus

Rohstoffen gewonnen wird, an denen wir Mangel haben. Ohne Zweifel wird es aber über kurz oder lang gelingen, ihn zu beheben. Die Synthese von Fettsäuren aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen ist mit bemerkenswertem Erfolg in Angriff genommen worden. Schneller noch versprechen die von Seiten der Regierung getroffenen Maßnahmen eine Behebung der Fettknappheit. Der Anbau der Oelsaaten hat sich im vergangenen Jahre vervielfacht, und unter den aus deutschen Oelpflanzen gewonnenen Fetten befindet sich das vortrefflichste Ausgangsmaterial für die Faktisherstellung, nämlich das Rüböl.

Die wissenschaftliche Erforschung der Vorgänge bei der Schwefelung von Oelen steckt noch in den Anfängen. Sie sind ebensowenig geklärt wie die chemische Struktur des Oelkautschuks selbst. Aber nicht nur der Einblick in den strukturchemischen Aufbau ist erstrebenswert, sondern auch die Erforschung der physikalischen und physikochemischen Seite des Problems. Hier eröffnet die Uebertragung der von Staudinger in den letzten Jahren an Kautschuk und anderen hochpolymeren Stoffen gewonnenen bemerkenswerten Ergebnisse auf das Gebiet des Oelkautschuks wichtige Ausblicke. Wenn es gelänge aus Fetten nich nur druckelastische, sondern auch zugelastische Stoffe zu bereiten, so wäre man dem Problem des vollwertigen Ersatzes von Naturkautschuk einen Schritt näher gekommen.

Die Arbeiten von H. P. Kaufmann und seinen Schülern über die Verwendung des freien Rhodans in der Fettchemie haben in Bezug auf die analytische Seite grundlegend neue Erkenntnisse gebracht. Darüber hinaus ermöglichte sie auch die präparative Gewinnung von Schwefelabkömmlingen der Fette und Fettsäuren, die strukturell eindeutig bestimmt sind. Daß hier der Ausgangspunkt für die Erforschung des Oelkautschuks liegt, wurde von H. P. Kaufmann bereits vor mehreren Jahren ausgesprochen [1]). Die durch Addition von Rhodan an ungesättigte Fettsäuren entstehenden rhodanierten Fettsäuren können durch Reduktion oder Zersetzung mit Alkalien hochmolekulare Merkaptosäuren bezw. Disulfidsäuren liefern. Es erhebt sich die Frage, ob es möglich ist, diese zu hochmolekularen oder hochpolymeren Stoffen zu verknüpfen, die in ihren Eigenschaften mit Oelkautschuk identisch sind. Damit wäre das Problem eines „synthetischen Faktis" gelöst.

In der vorliegenden Dissertation sind Versuche in dieser Richtung gemacht worden, die tatsächlich einen Erfolg erbrachten. Ehe darauf aber eingegangen werden kann, ist es notwendig, die zerstreute und widerspruchsvolle Literatur über Oel-

[1]) Kaufmann: Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse Harze 37, 113—117 23/4 (1930).

kautschuk, aus deren Uebersicht der Stand der bisherigen Erkenntnisse hervorgeht, zusammenzufassen. Wie skeptisch die bisherige Forschung dem Problem des Oelkautschuks gegenübersteht, soll nur an Hand von zwei Literaturstellen dargetan werden. Dubosc sagt im Jahre 1928 in einer Monographie über Faktis: „Die Frage bleibt fast in ihrer Gesamtheit dunkel trotz vieler Hypothesen." 1934 meint W. Alexander: „Eine restlose Aufklärung erscheint schon wegen des hohen Polymerisationsgrades nicht möglich."

Nachstehend wird ein kurzer Ueberblick über die geschichtliche Entwicklung der Faktisbildung, ihre wirtschaftliche Bedeutung und ihre Fabrikation gegeben. Anschließend folgt die bisher übliche physikalische und chemische Prüfung von Faktis und eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen und Hypothesen über Bildung und Struktur desselben.

## Abriß der Geschichte des Oelkautschuks.

Versuche zur Darstellung kautschukähnlicher Massen beginnen in der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Die ersten Experimente mit Leinöl und Salpetersäure (Geen und Jonas [1848]; Sollier [1854]) wurden scheinbar nicht fortgesetzt, nachdem durch Einführung von Schwefel gute Ergebnisse erzielt wurden. Als erster soll Andersen 1847 auf die industrielle Bedeutung gegeschwefelter Oele hingewiesen haben, nach ihm Nicklès[2]) und Rochleder[3]). Der Ursprung dieser Fabrikation liegt in Frankreich, und das Produkt wurde „Caoutchouc-Factice" („factice" = künstlich) genannt, wovon sich das Wort „Faktis" für Oelkautschuk ableitet. Man unterscheidet im Handel weißen und braunen Faktis. Ersterer ist mit Schwefelchlorür, letzterer mit elementarem Schwefel hergestellt. 1855 erhielt der Erfinder der Kaltvulkanisation des Kautschuks, Alexander Parkes, ein englisches Patent[4]) auf die Herstellung von weißem Faktis. Im Jahre 1858 hat Roussin[5]) der Akademie der Wissenschaften zu Paris eine Arbeit vorgelegt, die in großen Zügen die Technik der Faktisfabrikation angibt. Seit 1855 scheint sich über England auch die Herstellung von braunem Faktis verbreitet zu haben. Brauner Faktis ist studiert worden von Perra, Bruce[6]), Warren, Queen. Watts war Großfabrikant von braunem Faktis.

---

[2]) Nicklès: Revue scient. indstr. Quesneville. (1849).

[3]) Rochleder: Polytechnisches Notizblatt, 3. 304. (1848). Dinglers polytechn. Journal, 111, 159. (1849). — Bull. musée l'industrie — Belg. 256. (1849).

[4]) Roussin: Compt. rend. 47, 877 (1858).

[5]) Parkes: British Patents 2359, Oct. 22, (1855); 11, 147 Sept. 25. (1846).

[6]) Bruce, Warren: Chem. News. 57, 113 (1888).

Die praktische Verwendung von Oelkautschuk zeigte bald, daß er nur in sehr begrenztem Umfange als Kautschukersatz gelten kann, jedoch ein wertvolles Zusatzmaterial bei der Gummifabrikation darstellt. Der Krieg 1870-71 verhalf ihm zu größerer Verbreitung, sodaß man schon von einer industriellen Bedeutung sprechen kann. In Deutschland besteht erst seit 1900 eine größere Produktion.

### Wirtschaftliche Bedeutung des Faktis.

Die Unentbehrlichkeit des Faktis ist klar aus der Tatsache zu erkennen, daß selbst in Zeiten niedrigster Rohgummipreise (1932-33), als Faktis viermal teurer war als Rohgummi, er nicht vom Markte verschwunden ist.

Hieraus geht seine Beliebtheit als Beimischung zu Kautschuk hervor. Besonders sein geringes spezifisches Gewicht und seine leichte Mischbarkeit machen ihn als Füllmittel für Kautschuk geeignet. Ohne ihn merklich zu erweichen, erhöht er seine Plastizität und macht ihn leicht walzbar sowie spritzfähig, wodurch Ersparnisse an Zeit und Kraft eintreten. Das Spritzen von Schläuchen etwa für Fahrradbereifung und das Kalandrieren dünner Platten wird erst durch ihn ermöglicht. Ohne gleichzeitige Verwendung von Faktis wären in der Gleichmäßigkeit von Wandstärken und Dimensionen größere Schwankungen unvermeidlich. Für kompliziertere Profilstreifen, die recht weich und glatt sein sollen, ist Faktis unentbehrlich. Nach Dubosc[7]) verhindert Faktis auch die Mikroporosität des Gummis.

Ferner wird Faktis in der Kautschuktechnik dazu verwendet, Mineralöle dem Kautschuk so einzuverleiben, daß sie für die weitere Bearbeitung ohne Schaden sind. Oele neben und ohne Faktis beigemischt, machen den Kautschuk schmierig und depolymerisieren ihn. Sind die Mineralöle im Faktis, der bis 50% davon aufnimmt, suspendiert, so verändern sie den Kautschuk nicht, obgleich die ganze Mischung sehr plastisch wird und leicht zu verarbeiten ist. Solcher mineralölhaltiger Faktis, auch Parafaktis genannt, dient zur Herstellung schwimmender Gummiwaren. Für die Beimischung mineralischer Füllstoffe ist Faktis nicht minder bedeutungsvoll.

Nach Axelrod[8]) hat brauner Faktis eine recht erhebliche Isolationsfähigkeit. Er wirkt in solchem Maße verbessernd und konservierend auf Kautschukmischungen für Kabel, daß Faktis als Schutzmittel für Kabel angesehen werden kann. Weißer Faktis dagegen ist schädlich[9]). Insbesondere wegen des ge-

[7]) Dubosc: Les Caoutchouc Factices. ou Huiles Vulcanisees. (1928) S. 13. Paris. Cillard Editeur.
[8]) Axelrod: Gummizeitung, 21, Nr. 50.
[9]) Markwald u. Frank: Faktis, eine techn. Skizze.

ringen spezifischen Gewichtes von Faktis gestaltet sich der Preis von Kabeln, welche mit Faktis hergestellt sind, sehr günstig; denn Kabel werden ja nicht nach Gewicht, sondern nach Metern verkauft. Eine Auseinandersetzung mit Vorschriften des Elektrotechnikerverbandes, die der Verwendung entgegenstehen, ist im Gange.

Zusatz von Faktis verringert nach[10]) die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks erheblich. Besonders geeignet ist er zur Stabilisierung von minderwertigen Materialien. Folgende Zahlen beweisen die verminderte Oxydationsfähigkeit von Kautschukmischungen mit Faktis. Die Menge des Kautschuks betrug immer 5 g, die des Schwefels 4 g.

| Faktis % | Oxydation % (nach[10]) |
|---|---|
| 0 | 2,73 |
| 1 | 2,22 |
| 2 | 1,63 |
| 3 | 1,40 |
| 4 | 1,33 |
| 5 | 1,55 |
| 10 | 0,94 |

Der Grad der Oxydation wurde durch Messung der Gewichtszunahme der Mischung bestimmt.

Weißer Faktis ist besonders für die Kaltvulkanisation wichtig. Kalandermischungen lassen sich ohne Gefahr des Zerreißens leicht zu dünnen Platten ausziehen, wenn sie nur mit ausreichenden Mengen von weißem Faktis hergestellt waren. Die konservierende Wirkung des weißen Faktis in gummierten Stoffen beruht wahrscheinlich darauf, daß die Vulkanisation mit Schwefelchlorür bei Gegenwart von weißem Faktis milder verläuft und auf diese Weise Uebervulkanisation leichter verhindert wird.

Faktisfreie, kaltvulkanisierte Gummistoffe verderben in kurzer Zeit[11]). Nur die mit Faktis hergestellten Stoffe zeigen den in Prospekten gerühmten „weichen Griff" und die „samtartige Zartheit". Sie enthalten bis 80% Faktis. Auch zur Herstellung weißer, heißvulkanisierter Artikel wird weißer Faktis statt des braunen verwendet.

Unentbehrlich ist weißer Faktis für Radiergummi. Er dient diesem Zweck besser als Kautschuk, da er zerreiblicher ist und immer neue, saubere Angriffsflächen bietet. Er wird nicht hart und rissig und ist mischbar mit Schmirgel und Glaspulver.

[10]) Dittmar u. Dinglinger: Gummiztg. 21.
[11]) Schulze: Gummiztg. 21.

In Flockenform wird er als Stopfmittel in der Bandagenindustrie für elastische Kissen verwendet. Polster der Bruchbänder (Pelotten) aus Faktis werden dadurch hergestellt, daß die noch flüssige Mischung in Formen gegossen wird. Bedeutungsvoll ist Faktis auch für die moderne Kunstlederfabrikation geworden.

Der höchstzulässige Gehalt an Faktis für Gummi, das mit Nahrungsmitteln in Berührung kommt, wie etwa Konservenringe, Bier-, Wein- und Essigschläuche, Flaschenscheiben für Selterswasser und Mineralwasser usw. ist in Vorschriften des Institutes für Gärungsgewerbe niedergelegt.

### Fabrikation des Faktis.

Gut geeignet für die Herstellung von Faktis sind ungesättigte, wasserfreie fette Oele, die keine freien Fettsäuren enthalten sollen. Auch wird ein möglichst geringer Anteil an festen Glyzeriden verlangt[12]). Letztere Angabe könnte man dahin genauer fassen, daß möglichst wenig gesättigte Glyzeride vorhanden sein sollen. Diese sind meist fest. Hingegen gibt elaidiniertes Olivenöl, das ebenfalls fest ist, einen einwandfreien Faktis. Beigemengte Mineralöle sollen möglichst geruchlos, von hohem Flammpunkt und heller Farbe sein. Das Schwefelchlorür soll keine anderen Schwefelchloride oder Schwefeloxychloride enthalten.

Die Darstellung von weißem Faktis erfolgt durch Mischung fetter Oele mit Schwefelchlorür in der Kälte. Der stark exotherme Charakter der Reaktion erschwert die Fabrikation, da schon bei Mengen von einigen kg die Temperatur weit über 100° steigt und Dunkelfärbung und Verkohlung eintreten. In der Praxis verwendet man daher Kneter, die mit einem von kaltem Wasser durchflossenen Doppelmantel versehen sind. Nach der Reaktion erfolgt rasche Zerkleinerung. Nach vielen Stunden wird fein gemahlen und versandfertig gemacht. Chlorschwefeldämpfe, die während der Reaktion durch die Erwärmung entweichen, werden abgesaugt und mit Wasser, gelöschtem Kalk, Koks etc. unschädlich gemacht. Die Feinmahlung erfolgt meist in Walzenmühlen. Um Faktis zu entsäuern, wird er vor oder nach der feinen Mahlung mit Magnesia usta eingepudert. Da die Masse beim Mahlen ziemlich warm wird, muß man sie gut ausbreiten und kühlen lassen, andernfalls nimmt sie leicht einen ranzigen Geruch an. Zuletzt wird in dichten Fässern, die mit Säcken ausgelegt sind, sauber verpackt. Zur Darstellung schwammiger Massen benutzt man Gemische von oxydierten und nicht

[12]) W. Alexander: Handbuch der gesamten Kautschuktechnologie. Stuttgart. S. 376. Herausgeber Hauser.

oxydierten (nicht trocknenden) Oelen, gelöst in Schwefelkohlenstoff.

Zur Darstellung von braunem Faktis eignet sich besonders Rüböl. In großen gußeisernen Kesseln von etwa 300 l Inhalt werden auf freiem Feuer, oder bei Verwendung doppelwandiger Gefäße mit Dampf, 100 kg Rüböl auf 130—150° erhitzt. Dann werden 20 kg Schwefel eingerührt. Man erhitzt, bis eine Oelprobe, auf kaltes Blech gegossen, keine Schwefelausscheidung zeigt (160—165°). Durch die nun auftretende Polymerisationswärme steigt die Temperatur von selbst auf 170°, während gleichzeitig die Wärmezufuhr unterbrochen wird. Der Kesselinhalt wird allmählich dicker und erstarrt zu einer festen trokkenen Masse. Eine bei 170° durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht auftretende Schaumbildung verhindert man durch Regulierung der Heizung, bezw. Kühlung. Meist wird der noch flüssige braune Faktis in Pfannen entleert.

Die Weiterverarbeitung und Verpackung erfolgt wie bei weißem Faktis, doch wird brauner Faktis meist nicht gemahlen, sondern nur zu kleinen Stücken zerteilt.

Gelegentlich werden auch Oele erst mit wenig Schwefel (5—8%) behandelt, und anschließend wird mit Schwefelchlorür die Reaktion zu Ende geführt.

### Physikalische Eigenschaften des Faktis.

Dichte Stücke von weißem Faktis, wie sie bei der Fabrikation anfallen, haben meist Bernsteinfarbe. Für die Beurteilung von Faktis ist die Farbe wichtig, da man ihn um so höher bewertet, je heller er ist. Sonnenlicht beeinträchtigt die Farbe. Aus diesem Grunde sind Vergleichsproben vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Handelsform stellt in der Regel elastische, poröse, lockere, leicht zerreibliche Flocken oder ein weißes, elastisches Pulver dar. Meist enthält sie Zusätze von Erdalkalien und Karbonaten, um eine Abspaltung von Salzsäure und damit verbundenes Verderben des Gummis zu unterbinden. Meist haftet dem Faktis ein schwacher Geruch nach dem verwendeten Oel an neben einem eigentümlichen „Faktisgeruch". Weißer Faktis wird durch Licht und Uviolbestrahlung in Oel übergeführt.

Der braune Faktis, meist in elastischen Tafeln oder Stücken gehandelt, ist weicher und geschmeidiger als weißer Faktis. Er ist meist dunkel gefärbt, jedoch gibt es auch hellgelbe Formen, wie z. B. „Gloriafaktis" der Firma Grandel in Augsburg. Die Färbung bei Faktisbildung stammt von der Abspaltung des Glyzerins und seiner Zersetzung[13]). Diese Meinung von Dubosc

[13]) Dubosc: Les Caoutchoucs Factices ou Huiles Vulcanisées. S. 145.

ist nur beschränkt richtig; denn selbst reine Elaidinsäure färbt sich mit Schwefelchlorür gelb. Der Unterschied ist sichtlich nur graduell.

Faktis hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen auf 120° wird er braun und schmilzt bei höherer Temperatur (150—200°) unter Schwärzung. Das wieder abgekühlte Produkt hat andere Eigenschaften.

Falls das Verhalten gegen Hitze interessiert, wird folgendermaßen geprüft[14]): In einem kleinen Reagenzglas (100×15 mm) werden etwa 1,5 g Faktis fest zusammengedrückt und mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Thermometer führt. Das Erhitzen erfolgt in einem Paraffinbad derart, daß das Bad immer 10° wärmer ist als die Faktisschicht und die Temperatur pro Minute um etwa 2—3° steigt. Wenn das Faktispulver erweicht und steigt, redet man vom „Schmelzen" des Faktis.

Faktis soll Jahrzehnte unverändert bleiben. Nur mit Schwefelchlorür hergestellter Leinölfaktis wird an der Luft bald sandig trocken und büßt seine Elastizität ein. Faktis aus geblasenen Oelen verdirbt leicht den Gummi. Dagegen ist aus Leinöl-Standöl hergestellter Faktis durchaus brauchbar.

Beide Arten von Faktis sind hochpolymerisierte Verbindungen und echte Gele, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien sowie gegen Wasser und Luft. Löslich ist Oelkautschuk dagegen in rauchender Salpetersäure. Das spezifische Gewicht ist gering, und man kann ihn dadurch spezifisch noch leichter und auch zerreiblicher machen, daß man ihm Mineralöle einverleibt. Er nimmt hiervon bis zu 50% auf, ohne daß es austritt, ausschwitzt oder sich sonstwie mechanisch entfernen läßt.

Bei analytischen Arbeiten ist zu berücksichtigen, daß Faktis hygroskopisch ist und durch Trocknen bei 105° bis zu 3% Gewichtsverlust erleidet.

Bestimmung des spezifischen Gewichts:

Man schneidet aus einem größeren Stück ein kleineres von 7—10 g heraus und reinigt es von anhaftenden Teilchen. Dieses Probestück wird auf den Flächen mit den Fingern unter Wasser abgerieben und geknetet, um Luftbläschen zu entfernen. Steigt diese Probe in destilliertem Wasser von 15° von selbst, so wird der Faktis als „schwimmend" bezeichnet. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von nicht schwimmendem Faktis erfolgt nach den bekannten Methoden. Es empfiehlt sich, insbesondere bei wissenschaftlichen Arbeiten, das Faktisstück vorher mit Alkohol abzupinseln. Das spezifische Gewicht von Faktispulver wird meist nach der Schwebemethode bestimmt. Man benutzt dazu eine gesättigte Natriumchloridlösung, die etwa 26% Natriumchlorid enthält, und kocht das Pulver in ihr zur Entfernung von Luftblasen. Schwimmt

[14]) Grandel: „Kautschuk" 7. S. 48. (1931).
[15]) Grandel: „Kautschuk" 7. S. 48. (1931).

nach dem Abkühlen auf 15° das Pulver an der Oberfläche, so wird solange ausgekochtes destilliertes Wasser zugegeben, bis das Pulver in der Flüssigkeit schwebt. Das spezifische Gewicht der Lösung wird nach bekannter Methode bestimmt.

### Untersuchung von Faktis auf chemischem Wege.

Brauner Faktis soll neutral sein, weißer Faktis muß neutral oder alkalisch sein. Letzterer darf auf keinen Fall sauer reagieren. Zur Untersuchung wird die Probe mit kaltem, destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 20 geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren darf mit Kongopapier keine saure Reaktion auftreten. Wohl ist es zulässig, daß mit Phenolphtalein Rosafärbung entsteht.

Die Feuchtigkeit wird an einer Probe von etwa 5 g gemahlenem Faktis durch zweistündiges Trocknen bei 105° bestimmt. Weißer Faktis kann bei dieser Temperatur auch gasförmige Bestandteile abgeben.

Verunreinigungen des Faktis stellt man fest, indem man 1 g Pulver im Reagenzglas mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das gequollene Pulver wird durchscheinend, und selbst geringfügige Verunreinigungen werden sichtbar.

Der Gesamtschwefelgehalt ist bei der Verwendung bedeutsam. Ueblich ist heute folgende Methode:[16])

Zu 11 g entwässertem Magnesiumnitrat werden in einem Rundkolben ein g Faktis und 30—40 ccm Salpetersäure (1.4) zugegeben. Nach erfolgter Umsetzung wird 1½—2 Stunden gekocht, abgeraucht und bis zur völligen Zersetzung weiter erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Danach löst man den Inhalt des Kolbens in heißer, konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

Auch folgende Methode wird empfohlen:

0,5—0,7 g Faktis werden auf Glanzpapier abgewogen und mit ca. 5 g eines Gemisches von Soda und Salpeter zu gleichen Teilen in einen geräumigen Nickeltiegel gespült und weitere 10 g des Salzgemisches zugefügt. Der Tiegelinhalt wird vorsichtig solange verrieben, bis sich keine Faktiskörnchen mehr erkennen lassen. Der Tiegel wird mit einem Deckel versehen und mit kleiner Flamme eine halbe Stunde erwärmt. Hierbei darf der Tiegelboden nicht glühend werden. Dann wird allmählich stärker erhitzt, bis nach einer weiteren Stunde der Tiegelinhalt zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist (kein Gebläse! Teclubrenner genügt). Es wird empfohlen, den Tiegel vorher auf eine durchlochte Asbestpappe zu setzen, um schwefelhaltige Verbrennungsgase fernzuhalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze samt Tiegel und Deckel in einem Becherglas (400 ccm) mit ca. 150 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Nach etwa ¾ Stunde ist der Tiegelinhalt aufgelöst. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (1,19) unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln (Ueberschäumen!) wird auf dem Wasserbade erhitzt, um die Hauptmenge der nitrosen Gase zu

[16]) Grandel: „Kautschuk" 7. S. 48. (1931).

entfernen. Die Bestimmung als Bariumsulfat erfolgt in üblicher Weise mit 15 ccm einer 20-prozentigen Lösung.

Der Aufschluß für die Chlorbestimmung erfolgt in gleicher Weise. Jedoch wird nicht mit Salzsäure, sondern mit Salpetersäure angesäuert. Es wird mit einem größeren Ueberschuß von Silbernitrat gefällt und erst nach dem Zusammenballen des Niederschlages erhitzt und auf ca. 250 ccm eingeengt. Titrimetrisch kann der Chlorgehalt nach Volhardt bestimmt werden.

Wichtig für die Beurteilung von Faktis ist der sogenannte Acetonextrakt. Die übliche Bestimmung liefert abweichende Resultate, daher wird folgende Arbeitsweise empohlen:[17])

Auf einem Stück Glanzpapier werden 5 g Faktis ohne gröbere Stückchen abgewogen und in eine Glashülse mit Filterplatte Nr. G 1 locker eingefüllt. Auf das Pulver wird ein kleiner Wattepfropfen gebracht, um das Herausspülen zu verhindern. Die Hülse baut man in einen Soxlethapparat ein und benutzt zur Extraktion 150 ccm reines, wasserfreies Aceton. Versuchsdauer 8 Stunden. Dann wird das Aceton auf einem Wasserbade unter Verwendung eines Destillationsaufsatzes abdestilliert und der Kolben samt Inhalt bei 90—100° 1 Std. getrocknet. Die Gewichtszunahme des Extraktionskolbens wird bestimmt. Soxlethapparate mit eingeschmolzener Glasfilterplatte sind nicht zweckmäßig, da Einwage und Reinigung umständlich sind.

Als freier Schwefel im Acetonextrakt ist nur der elementare Schwefel, nicht der an ölige Bestandteile gebundene anzusehen. Die Bestimmung erfolgt nach folgendem Verfahren:[18])

Man benutzt ein bereits mit Schwefel gesättigtes Lösungsmittel. Zu dem im Extraktionskolben befindlichen Extrakt werden 25 ccm eines Gemisches Benzol-Aceton 1 : 1, das vorher mit Schwefel unter Rückfluß gekocht und dann abdekantiert wurde, schnell zugegossen, ohne daß der Hals des Kolbens von der Flüssigkeit benetzt wird. Dann wird sofort mit einem Gummistopfen fest verschlossen und einige Minuten umgeschwenkt. Nach spätestens 2 Std. ist der Acetonextrakt gelöst, und der freie Schwefel hat sich am Kolbenboden in gröberen Kristallen abgesetzt. Nach dem Abdekantieren wird zweimal mit je 2 ccm Aceton nachgewaschen und bei 90° getrocknet. Durch Auswiegen wird der freie Schwefel bestimmt.

Bestimmung des Gesamtschwefels im Acetonextrakt:

Man löst letzteren mit möglichst wenig reinem Benzol und gießt auf 15 g Soda-Salpetergemisch in einen Nickeltiegel. Dann wird einige Male nachgespült, um auch die letzten Reste zu überführen. Das Benzol wird bei mäßiger Wärme verdunstet und der Schwefel wie vorher bestimmt.

Der Schmelzpunkt des Acetonunlöslichen kann gewisse Anhaltspunkte für die Beschaffenheit der Oelgrundlage des zu untersuchenden Faktis geben.

---

[17]) Grandel: „Kautschuk" 7. S. 50. (1931).
[18]) Grandel: „Kautschuk" 7. S. 51. (1931).

Als Unverseifbares kommen bei Faktis meist Mineralöle in Frage. Die qualitative Feststellung kann auf folgende Weise erfolgen:[18])

> Etwa 80—100 mg Faktispulver werden in einem Reagenzglas mit der Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm reinem absoluten Alkohol ¼ Std. lang unter Rückfluß gekocht. Von ungelösten Anteilen wird abfiltriert und mit 5 ccm heißem, destilliertem Wasser verdünnt. Trübt sich die klare Flüssigkeit mehr oder weniger stark, so ist Unverseifbares vorhanden. Auf diese Weise können ca. 3% noch mit einiger Sicherheit erkannt werden.

Die quantitative Bestimmung des Unverseifbaren erfolgt nach der aus der Fettchemie bekannten Methode nach Spitz-Hönig mit geringfügigen Abänderungen. Bei der Auswertung der Bestimmung des Unverseifbaren ist zu beachten, daß reines Rüböl bis zu 15% Unverseifbares enthält. Eine geringe Menge Unverseifbares im Faktis kann also aus dem benutzten Oel stammen.

Der Aschegehalt wird in üblicher Weise bestimmt. Zu empfehlen ist eine qualitative Untersuchung der Asche auf Bestandteile, die schädlich für das Gummi sein können.

## Ueber die chemischen Vorgänge bei der Faktisbildung und die bisherigen Versuche zur Aufstellung von Konstitutionsformeln des Oelkautschuks.

Die Beobachtungen der verschiedenen Autoren weichen stark von einander ab. Die erste beachtliche Arbeit wissenschaftlicher Natur stammt von Henriques[19]). Er gibt folgende klassische Beschreibung der Reaktion von Schwefelchlorür mit fetten Oelen:

> „Versetzt man irgend ein fettes Oel mit der genügenden Menge Chlorschwefel, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten anstandslos. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter lebhafter Wärmeentwicklung eine kräftige Reaktion; die Flüssigkeit wallt auf, stößt Dämpfe von Chlorschwefel, gemengt mit sehr wenig Salzsäure und schwefliger Säure aus, und nach wenigen Augenblicken gerinnt das Ganze zu einer festen, elastischen, hellgelben, nur wenig klebrigen Masse, die sich mit einem Pistill gut zerdrücken und zerkleinern läßt. Beim Liegen an der Luft verdunsten etwa überschüssig zugesetzter Chlorschwefel und anhaftende Säure, und man erhält eine neutral reagierende Masse, die sich äußerlich in nichts von dem weißen Faktis des Handels unterscheidet. Verdünnt man das Oel oder den Chlorschwefel oder beide mit einem Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff oder Benzin, so wird der Eintritt der Reaktion verzögert und ihre Heftigkeit vermindert, im übrigen verläuft dieselbe ganz gleich und führt höchstens infolge des verdampfenden Lösungmittels zu etwas poröseren Produkten."

[19]) Henriques: Chem. Ztg. 16, 1595 (1892).

Diese Beschreibung ist nur dahin zu ergänzen, daß die verwendeten Oele ungesättigt sein müssen. Bei Forschungsarbeiten über den Reaktionsverlauf bei Faktisbildung standen von jeher die Doppelbindungen im Vordergrunde des Interesses. In oben zitierter Arbeit stellt Henriques fest, daß für jedes Oel die minimal notwendige Menge Schwefelchlorür auf 2% genau bestimmbar ist, und spricht von einer Schwefelchlorürzahl, die nach seinen Feststellungen in keinem Zusammenhange mit der Trockenfähigkeit des Oeles steht. Geblasene und oxydierte Oele verbrauchen allerdings weniger Schwefelchlorür.

Mit Hilfe der Jodzahl sucht Henriques die Auffassung zu stützen, daß sich bei der Faktisbildung das Schwefelchlorür an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren addiert. Da die Frage umstritten ist, muß auf sie etwas näher eingegangen werden.

Wenn eine Absättigung der Doppelbindungen erfolgte, so müßte es möglich sein, einen Faktis mit der Jodzahl O zu erhalten. Das war Henriques nicht in vollem Umfange möglich. Rizinusöl wurde längere Zeit mit einem Ueberschuß (50 Gewichtsprozent) an Chlorschwefel behandelt, dann der letztere bei mäßiger Temperatur abgedunstet. Der Faktis wurde dann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei er noch 8—10% an Gewicht verlor. Eine weitere Reinigung mit Eisessig einerseits, mit wäßriger Natronlauge andererseits, ließ die Jodzahl bis auf 14 herabsinken. Nun ist keineswegs gesagt, daß der Jodverbrauch ein sicheres Zeichen für Doppelbindungen ist. Reaktion des Schwefels, etwa als Merkaptogruppe, könnte gleichfalls stattgefunden haben. Bei Eliminierung des Chlors mit alkoholischem Alkali werden ungesättigte Fettsäuren zurückgebildet. Daher sind die Jodzahlen der Verseifungsprodukte meist ebenso hoch wie die der Ausgangsmaterialien. Henriques bestimmte die Jodzahlen nach Hübl in 12 Stunden unter öfterem Umschütteln. Bei Handelsfaktis erhielt er eine Jodzahl von 30 (in 2 Std. nur 7,2).

Unter anderem hält Henriques es für möglich, daß Schwefelchlorür aus der Luft oder dem Oel selbst Sauerstoff aufnimmt und eine Sulfoölsäure bildet. Dem hält Dubosc[20]) entgegen, daß man dann nach der Theorie der Sulfonierung nach Jaillard, Benedikt, Ulzer, Grün etc. durch Chlorierung von sulfonierten Oelen Faktis gewinnen könnte.

Eine alte Arbeit von Guthrie[21]) folgert aus der Reaktion von Aethylen und Amylen mit Schwefelchlorür die Bildung von Additionsprodukten. Aethylen bildet mit Schwefelchlorür

[20]) Dubosc: l. c. S. 153.
[21]) Guthrie: Liebigs Annalen Chem. 116. 234.

ein Produkt der Formel $(C_2H_4)_2S_2Cl_2$: Analog soll nach seiner Meinung die Faktisbildung unter Absättigung der doppelten Bindungen stattfinden.

Andere Autoren wie Ellery Harvey und H. A. Schuette[22]) stehen auf dem Standpunkt, daß man bei Faktis von der Jodzahl als einer Konstanten überhaupt nicht reden kann, da unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel Reaktion mit Hanus- und Wijs-Lösungen stattfindet. Weiterhin führen sie an, daß Fette gleicher Jodzahl mit ganz verschiedenen Mengen Schwefelchlorür Faktis liefern. Harvey und Schuette[23]) arbeiteten dann eine Standardmethode aus, um den bei der Reaktion entwickelten Chlorwasserstoff zu messen. Sie konnten keinen Zusammenhang zwischen ihrer HCl-Zahl und der Jodzahl feststellen. Insgesamt kamen sie zu dem Resultat, daß die Reaktion von Schwefelchlorür mit fetten Oelen und Fettsäuren nicht spezifisch ist und daher nicht nur Additionsreaktion ist.

Zusammensetzung und Kennzahlen von Faktis. (Dubosc.)

| Oele | S% | Cl% | $H_2O$% | Fettsäur. | J. Z | Acetylzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Leinöl | 9,34 | 8,84 | 3,02 | 79,60 | 56,3 | 21 |
| Leinöl geblasen | 4,78 | 4,85 | 0,85 | 81,67 | 32,6 | 19,6 |
| Rüböl | 8,28 | 7,62 | — | 86,89 | 32 5 | 31 |
| Rüböl geblasen | 6,59 | 5,95 | — | 87,85 | 26,9 | — |
| Mohnöl geblasen | 7,68 | 7,44 | — | 74,90 | 33,6 | — |
| Baumöl geblasen | 6,23 | 5,36 | — | — | 30,3 | 51,3 |
| Rizinusöl Minimum $S_2Cl_2$ | 4,82 | 6,70 | — | 85,35 | 35,20 | — |
| Rizinusöl Maximum $S_2Cl_2$ | 10,10 | 8,95 | — | — | 21,9 | 105 6 |

Hingegen ist Dubosc[24]), der sich eingehend mit den verschiedenen Theorien auseinandersetzt, folgender Meinung: Wegen der Schwierigkeiten, den Schwefel durch Verseifung abzutrennen, muß dieser durch Substitution gebunden sein. Durch Abspaltung des Chlors, bezw. des Chlorwasserstoffs schon durch kaltes alkoholisches Alkali werden Doppelbindungen zurückgebildet und so das Ansteigen der Jodzahlen über den Wert des Ausgangsöles erklärt. (Siehe nachstehende Tabelle!)

[22]) Harvey u. Schuette: Transact. Wisconsin. Acad. Sc., Arts, Letters. 26,225 (1931).
[23]) Harvey u. Schuette: l. c. S. 233.
[24]) Dubosc: l. c. S. 149.

Zusammensetzung u. Kennzahlen von verseiftem Faktis. (Dubosc, Seite 150.)

| Faktis aus: | S% | Cl% | J. Z. | J. Z. (Rohöl) |
|---|---|---|---|---|
| Leinöl | 9,80 | Spuren | 180,3 | 171—201 |
| Leinöl geblasen | 4,00 | 0,80 | 150 | — |
| Rüböl | 8,34 | Spuren | 101,5 | 93—104 |
| Rüböl geblasen | 6,54 | — | 102,8 | 86 |
| Mohnöl geblasen | 8,32 | — | 133,3 | 136 |
| Baumöl geblasen | 6,44 | — | 91,5 | 106—115 |
| Rizinusöl min. $S_2Cl_2$ | 5,32 | — | 132,1 | 83— 88 |
| Rizinusöl max. $S_2Cl_2$ | 10 | — | 105 | — |

Es ist nicht recht verständlich, weshalb Schwefel, der nicht durch Verseifung abgetrennt werden kann, durch Substitution gebunden sein muß. Die Rückbildung von Doppelbindungen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bei der Verseifung könnte theoretisch nur zu Produkten der gleichen J. Z. wie das Ausgangsmaterial führen.

Weiterhin behauptet Dubosc[25]) einen Zusammenhang zwischen J. Z. und Schwefelchlorürzahl und gibt Berechnungsformeln, um den Fabrikanten die notwendige Menge Schwefelchlorür auf Grund der J. Z. anzugeben. Aus der J. Z.-Verminderung eines geblasenen Oeles genüber dem ungeblasenen Oel berechnet er, wieviel Schwefelchlorür man weniger gebrauchen muß, indem er für jedes Oel die Konstante bestimmt, die das Verhältnis von J. Z.-Verminderung und Schwefelchlorür-Verminderung angibt. Beim Leinöl ist diese Konstante gleich 3,7, beim Bauwollsaatöl 1,5, d. h. einer J. Z.-Verminderung um 3,7 beim Leinöl entspricht ein um 1% geringerer Verbrauch von Schwefelchlorür normalerweise. Der normale Verbrauch wird aus Tabellen bestimmt. — Solche Formeln können bei Verwendung geblasener und oxydierter Oele von Wert sein. Nach Meinung von Dubosc selbst ist die theoretische Grundlage dieser Formel sehr schwach.

Bei der Bildung von braunem Faktis lassen sich einzelne Phasen des Reaktionverlaufs erkennen.

Bei 100° lösen sich in Oelen leicht 10% Schwefel, aber er verbindet sich hierbei nicht; denn tropft man das Oel auf eine Glasplatte, so kristallisiert der Schwefel wieder aus. Auch die Verseifung zeigt, daß nur minimale Mengen Schwefel gebunden sind.

[25]) Dubosc: l. c. S. 160.

Bei 130—140° trittt chemische Reaktion unter gleichzeitiger schwacher Entbindung von Schwefelwasserstoff und Acrolein ein. Diese Phase dauert mehrere Stunden. Das Oel färbt sich dunkel und ist nachher merklich verdickt. Beim Erkalten kristallisiert nun kein Schwefel mehr aus. Abgekühlt bleibt die Masse flüssig bis klebrig und entwickelt abweichend von Faktis mit Säurechloriden oder Schwefelchlorür Chlorwasserstoff.

Beim Erhitzen auf 160—170° erfolgt unter Entwicklung beträchtlicher Wärmemengen und unter Aufschäumen die Polymerisationsreaktion, wobei der früher beschriebene braune Faktis entsteht. Die benutzten Schwefelmengen schwanken von 10—25%. Selten jedoch ist mehr als 15% Schwefel chemisch gebunden. Angeblich beschleunigt der Ueberschuß von Schwefel die Polymerisation katalytisch.

Nach Lewkowitsch[26]) findet die Faktisbildung analog der Linoxynbildung statt. Dem hält Dubosc[27]) folgendes entgegen: Leinöl verbraucht bei 170° nur 10%, bei 200° aber 20% Schwefel zur Faktisbildung.. Ferner ist Leinöl ungesättigter als Maisöl und verbraucht mehr Sauerstoff. Trotzdem ist aber der Verbrauch an Schwefel umgekehrt bei Maisöl größer.

Um die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper zu untersuchen, stellte Altschul[28]) folgenden Versuch an: Oelsäure wurde mit 10% Schwefel unter Umrühren längere Zeit auf 130—150° erhitzt. Weder beim Verseifen, noch beim Ansäuern wird Schwefel oder Schwefelwasserstoff abgeschieden, wie die Gewichtskonstanz zeigt. Altschul folgerte hieraus das Vorliegen einer Additionsreaktion. Hingegen hält Henriques[29]) die bei der Fabrikation entweichenden Mengen von Schwefelwasserstoff für so erheblich, daß daneben das Vorliegen einer Substitutionsreaktion berücksichtigt werden muß.

Dubosc[30]) liefert eine Theorie über die Konstitution des Faktis auf Grund der J. Z.: Die J.Z. von braunem Faktis ist etwa 30—40, die der durch Verseifung entstandenen Fettsäuren 125—145. Faktis ist also gesättigt, während die Fettsäuren den Schwefel substitutiv gebunden enthalten, da er nicht die Doppelbindungen absättigt. Die Verknüpfung der Fettsäuremoleküle in Faktis erfolgt also nur durch „Kondensation der Doppelbindung". Hier bei spielt der Schwefel die Rolle eines Katalysators.

---

[26]) Lewkowitsch: Chem. Techn. and Anal. of Oils, Fats and Waxes. Macmillan Co., London, 1921. 6. ed. Vol. I. 475.
[27]) Dubosc: l. c. S. 173.
[28]) Altschul: Ang. Chem. 535 (1895).
[29]) Henriques: Ang. Chem. 8. 692 (1895).
[30]) Dubosc: l. c. S. 174.

Gegen die Additionstheorie führt Dubosc[31]) an, daß Glyceride der Linol-Linolensäure ein Mehrfaches an Schwefel wie Olivenöl binden müßten. Wie die Praxis zeigt, werden aber von allen Oelen ungefähr gleiche Mengen Schwefel gebunden. Ferner hätte man Schwefelverbindungen finden müssen, die den Oxysäuren wie Dioxy-, Tetraoxy-, Hexaoxystearinsäure entsprechen. Indessen hat man bisher keine von diesen und auch anderer von den theoretisch möglichen, zahlreichen Säuren gefunden.

Der Unterschied zwischen weißem und braunem Faktis wäre also nach Dubosc[32]) folgender: Der Schwefel ist in beiden „substitutiv" gebunden. Bei dem weißen Faktis sättigt das Chlor dann die Doppelbindungen ab, möglicherweise unter gleichzeitiger Kondensation. Bei dem braunen Faktis findet unter dem katalytischen Einfluß des Schwefels Polymerisation statt.

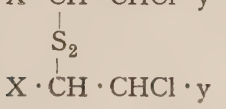
Dubosc[33]) vergleicht die sulfonierten Fettsäuren mit oxydierten Fettsäuren, insbesondere mit der Linol- und der Linolensäure. Eine charakteristische Aehnlichkeit beider ist die Unlöslichkeit in Petroläther. Man sollte nach seiner Meinung dieses Thema erschöpfender behandeln.

Oxysäuren, wie Rizinolsäure, reagieren höchstwahrscheinlich anders. Geblasene Oele reagieren heftiger. Dubosc[34]) erklärt diese Tatsache wie folgt: Der Schwefel findet keine Gelegenheit, die hemmende Nebenreaktion mit den Doppelbindungen einzugehen,weil die Doppelbindungen durch Sauerstoff verschlossen sind. So wird indirekt die Hauptreaktion, d. h. eine Substitution, beschleunigt.

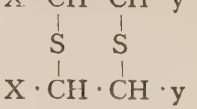
Weil immer freier Schwefel und freies Oel nebeneinander zurückbleiben, nimmt Dubosc[35]) das Vorhandensein eines Gleichgewichtes an.

Nur gelegentlich sind Versuche zur Aufstellung von Strukturformeln für Faktis gemacht worden. Henriques[36]) gibt für weißen (I) und braunen (II) Faktis, folgende Formeln:

I.



II.



[31]) Dubosc: l. c. S. 176 u. 179.
[32]) Dubosc: l. c. S. 174.
[33]) Dubosc: l. c. S. 175.
[34]) Dubosc: l. c. S. 182.
[35]) Dubosc: l. c. S. 182.
[36]) Henriques: Ang. Chem. 8. 691.

Für letztere Formel hat er Beweise angekündigt, die leider ausgeblieben sind.

Dubosc[37]) bemüht sich, auch in den von ihm aufgestellten Formeln der Tatsache gerecht zu werden, daß man Faktis nur aus Glyceriden herstellen kann. Für weißen Faktis gibt er folgende Formel:

$$\begin{array}{l} CH^2 - O^2\,ClH^{33}\,C^{18} - S - S - C^{18}\,H^{33}\,Cl\;O^2 - CH^2 \\ | \\ CH\;\; - O^2\,ClH^{33}\,C^{18} - S - S - C^{18}\,H^{33}\,Cl\;O^2 - CH \\ | \\ CH^2 - O^2\,ClH^{33}\,C^{18} - S - S - C^{18}\,H^{33}\,Cl\;O^2 - CH^2 \end{array}$$

und für braunen Faktis folgende Formel:

$$\begin{array}{lll} O^2 - H^{33}\,C^{18} - CH^2 & & CH^2 - C^{18}\,H^{33}\,O^2 \\ | \quad\quad | & & \\ O^2 - H^{33}\,C^{18} - CH\; - S - CH^2 - C^{18}\,H^{33}\,O^2 \\ | \quad\quad | & & \\ O^2 - H^{33}\,C^{18} - CH^2 & & CH^2 - C^{18}\,H^{33}\,O^2 \end{array}$$

---

[37]) Dubosc: l. c. S. 19.

# II. Eigene Versuche.

## Vorbemerkungen über Rhodanierungsprodukte.

Die Tatsache, daß Rhodan sich an ungesättigte Verbindungen anlagert, wurde zuerst von H. P. Kaufmann und seinen Mitarbeitern erkannt und studiert. Gemeinsam mit J. Liepe[38]) wurden wohlcharakterisierte Additionsprodukte von Rhodan mit Aethylen, Styrol, Allylalkohol, Anethol, Acetessigester, Isosaffrol und Antipyrin dargestellt. Die Möglichkeit der Rhodananlagerung an ungesättigte Verbindungen ließ sich dann zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren auswerten. Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Untersuchungen war die Beobachtung der partiellen Anlagerung des Rhodans an Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen. Diese Tatsache bot eine Möglichkeit zur Ermittelung der prozentualen Zusammensetzung von Fetten oder ihren Gesamtfettsäuren durch einfache Messung der angelagerten Rhodanmenge, und zwar auf titrimetrischem Wege. Diese Analysierungsmethode hat unter dem Namen „Rhodanzahlmethode" Eingang in die Fettchemie gefunden und ist heute unentbehrlich.

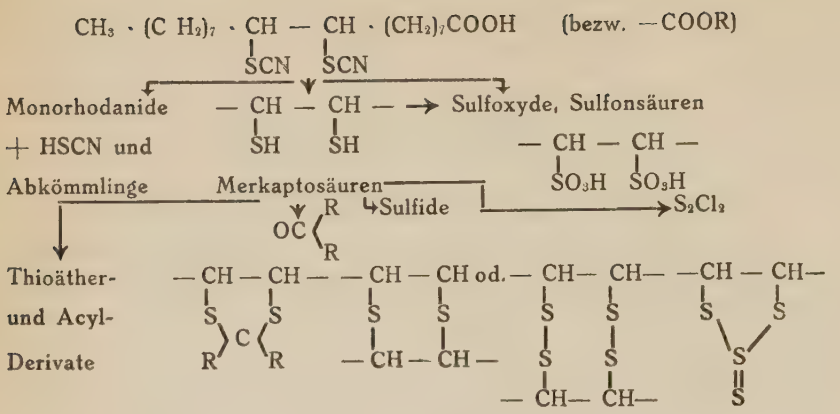
Nachdem der quantitative Ablauf der Reaktion titrimetrisch bestimmt war, bildete die Isolierung der rhodanierten Fettsäuren eine reizvolle Aufgabe. In der Tat wurden kristallisierte, analysenreine Rhodanderivate von der Elaidinsäure und Brassidinsäure dargestellt.[39]) [40]). Diese Rhodanide lassen sich nun nach bekannten Methoden in andere Schwefelabkömmlinge verwandeln, und darin liegt ihre weit über das Interesse der präparativen Isolierung hinausgehende Bedeutung. Das sich auf die präparative Darstellung rhodanierter Fettsäuren aufbauende Arbeitsprogramm hat H. P. Kaufmann in folgendem Schema zusammengefaßt. (Am Beispiel der Dirhodanstearinsäure.)

---

[38]) Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2514 (1923), Ber. dtsch. pharm. Ges. 33, 139 (1923).

[39]) Gindsberg: Diss. Jena 1931. S. 29.

[40]) Vergl. auch Holde u. Kimura: Fettchem. Umschau 37,72 (1930).




Die ersten Schritte zur Verwirklichung des umfangreichen Programms wurden von Gindsberg[41]) unternommen. Durch Einwirkung von Laugen oder Reduktionsmitteln ließen sich neue Stoffe gewinnen, die als Merkaptosäuren angesprochen wurden. Die Berechtigung dazu lag in den Erfahrungen, die man bei zahlreichen anderen Rhodaniden gemacht hatte. Versuche, diese „Merkaptosäuren" durch Kondensation mit Schwefelchlorür in faktisähnliche Massen überzuführen, schlugen fehl. Es war die Aufgabe gestellt, in gleicher Richtung nach Arbeitsmethoden zu suchen, die zu besseren Erfolgen führen konnten.

### Darstellung von Elaidin- und Brassidinsäure.

Zur Darstellung der „Merkaptoelaidinsäure" schlägt Gindsberg vor, von Oelsäure auszugehen. Deren Dirhodanid liefert bei der „Merkaptierung" mit Kalilauge infolge Elaidinierung als Nebenprodukt die „Merkaptoelaidinsäure". Man vermeidet so als Ausgangsmaterial die sehr teure (100 g = 40 RM.) Elaidinsäure des Handels. Dieses Verfahren ist wegen der schlechten Ausbeute und starker Unreinheit des Produktes nicht zu empfehlen, zumal erhebliche Mengen reiner Oelsäure notwendig sind, die ebenfalls nicht leicht zu beschaffen sind.

Zur Gewinnung reiner Produkte ist die Verwendung reiner Elaidinsäure weit vorteilhafter, für deren Darstellung nachstehende Vorschrift gegeben wird.

Die in der Literatur [42])—[46]) angegebenen Verfahren zur Darstellung der Elaidinsäure benutzen meist reine Oelsäure oder die

[41]) Gindsberg: l. c. 35.
[42]) Holde u. Rietz: Ber. dtsch. chem. Ges. 57,101 (1924).
[43]) Bertram: Z. Unters. Lebensmittel 55,179 (1928).
[44]) Rankoff: Ber. dtsch. chem. Ges. 62,2712 (1929); 64,619 (1931).
[45]) Griffith u. Hilditsch: Journ. chem. Soc. London 2315 (1932).
[46]) Lutenberg: Fettchem. Umschau 89 (1935).

Fettsäuren des Erdnuß- oder Olivenöls, unterschichten mit 30-prozentiger Salpetersäure und rühren Nitritkriställchen bei einer Temperatur von etwa 30—35° ein.

Besser wird als Ausgangsmaterial das wohlfeile Olein redest benutzt. Allerdings versagen die angegebenen Vorschriften bei diesem Handelsprodukt, dagegen bewährte sich das folgende Verfahren: Ein kg Olein redest wird mit 500 ccm Salpetersäure 1 : 1 auf 60° erwärmt und im Laufe von 10 Minuten mit einer Lösung von 40 g Natriumnitrit in 500 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln versetzt. Man sorgt während der Reaktion für Einhaltung der Temperatur von 60°. Bei der Abkühlung erstarrt die ölige Schicht. Am nächsten Tage sticht man ab und preßt mit der Handpresse aus. Die Elaidinsäure wird durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol, Petroläther etc. gereinigt. Ausbeute etwa 30%. Smp. 43—44°.

Nach der Theorie liegt ein Gleichgewicht von 66% Elaidinsäure mit 34% Oelsäure vor[47]). Es sollte daher möglich sein, durch erneute Umlagerung des abgepreßten Oleins das ganze Material quantitativ in Elaidinsäure überzuführen. Indessen bestätigte sich diese Annahme nicht. Wahrscheinlich verhindern größere Mengen von Verunreinigungen die Kristallisation.

Erukasäure wurde entweder nach der Vorschrift von Reimer-Will[48]) oder nach folgender Vorschrift von Kimura[49]), die doppelte Ausbeute und reinere Produkte liefert, dargestellt. Die Ausbeuten sind stark von der Qualität des verwendeten Rüböls abhängig.

25 g Rüböl werden mit 25 ccm Alkohol (95%) und 20 ccm 50-%iger Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt und die abgetrennten Säuren in 250 ccm 95-%igem Alkohol gelöst. Dazu fügt man unter Umschütteln eine Lösung von 0,5 g Bleiacetat in 250 ccm Alkohol. Man läßt über Nacht bei 10—15° stehen und saugt ab. Es bleiben 1,15 g gesättigte Fettsäuren und Erukasäure als Bleisalze zurück. Dem Filtrat werden bei Zimmertemperatur 4 ccm 50-%iger Kalilauge langsam zugesetzt. Nach gutem Schütteln scheiden sich voluminöse Kristalle pastenartig aus. Man bewahrt einige Stunden bei einer Temperatur unter 0° auf, saugt ab, säuert mit Salzsäure an und arbeitet mit Tierkohle auf. Ausbeute 9,7 g. Smp. 32—33,5° C.

Zur Umlagerung der Erukasäure ist das Verfahren von Rankoff[50]) sehr zu empfehlen:

In 250 ccm 30-%iger Salpetersäure von 56° werden 10 g Erukasäure gegeben, dann wirft man bei dieser Temperatur körnchenweise 2 g Natriumnitrit ein. Ausbeute 75—91% der Theorie, meist wurden 85% gefunden. Smp. 61,5°.

### Rhodanierung von Fettsäuren.

Zunächst war es notwendig, die Darstellung der rhodanierten Fettsäuren und der nach Gindsberg erhaltenen „Merkapto-

[47]) H. N. Griffiths u. T. P. Hilditsch: Journ. chem. Soc. London. 2315 (1932).

[48]) Reimer-Will: Ber. dtsch. chem. Ges. 19,3320 (1886).

[49]) Kimura: Seifensiederzeitung 56. Jg. 182 (1929).

[50]) Rankoff: Journ. prakt. Chem. 131,293 (1931).

säuren" einer genauen Nachprüfung zu unterziehen. In den Mittelpunkt der Untersuchung wurden die Abkömmlinge von Elaidin- und Brassidinsäure gestellt.

Die fast in allen Fällen zweckmäßigste Methode der Rhodanierung ist die mit nascierendem Rhodan. Das Prinzip ist folgendes: In einer Lösung der Fettsäuren in Eisessig, die Ammonrhodanid enthält, entsteht durch Zusatz von Brom das Rhodan und wird sofort in statu nascendi angelagert.

Entgegen bisherigen Angaben und Gewohnheiten erwies es sich nicht als notwendig, soviel Eisessig zu verwenden, daß alles Ammonrhodanid gelöst wird. Die großen hierzu erforderlichen Mengen Eisessig machen das Verfahren kostspielig und unhandlich. Man muß nur durch ständiges Schwenken des Kolbens beim Rhodanieren Sorge tragen, daß auch der Bodensatz im Laufe des Prozesses gelöst wird und in die Reaktion eintritt.

Die zweckmäßigste Arbeitsweise soll nachstehend geschildert werden.

Man gibt in einen Kolben, der die Fettsäure und Ammonrhodanid enthält, Eisessig oder ein Lösungsmittelgemisch (Eisessig — Alkohol — Aether) bis zur Lösung der Fettsäuren hinzu, sodaß der Brei sich schwenken läßt. Dann wird aus einer Bürette unter ständigem Schwenken die notwendige Menge einer 20-%igen Lösung Brom in Eisessig zugetropft. Alsbald setzt sich gelbliches Ammonbromid pulvrig zu Boden. Zunächst geht die Rhodanierung glatt vor sich. Mit steigender Rhodankonzentration nimmt die exotherme Polymerisation des Rhodans zu. Die entstandene Temperaturerhöhung begünstigt weitere Polymerisation, sodaß man genötigt ist, öfter zu kühlen (die Temperaturerhöhung ist leicht mit der Hand festzustellen). Nach Beendigung des Zutropfens erfolgt bei zweistündigem Stehen völliger Umsatz. Nun wird durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser auf die drei- bis vierfache Menge ausgefällt und einige Stunden stehen gelassen. Bis hierher ist die Vorschrift allgemein anwendbar, jedoch sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ein 50- bis 100-%iger Ueberschuß an Rhodan notwendig ist, um vollständige Rhodanierung des Einsatzes an Fettsäuren zu erzielen.

Im Falle der Dirhodanelaidinsäure wird das feste Produkt vom Essig abgesaugt. Zur Trennung vom polymeren Rhodan kocht man kurz mit Alkohol auf, saugt ab und wäscht mit heißem Alkohol. Das meist noch trübe Filtrat wird mit Tierkohle erneut aufgekocht und abgesaugt. Aus der nun klaren Lösung kristallisiert beim Erkalten (eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser) das Dirhodanid aus. Waschen mit Petroläther entfernt Verunreinigungen von gesättigten und nicht rhodanierten ungesättigten Säuren. Durch Umkristallisieren aus Alkohol (70%) erhält man blendend weiße Dirhodanelaidinsäure von großer Reinheit als Kristalle von schimmerndem Glanze. In konzentrierter und stark alkoholischer Lösung ist die Keimbildungsgeschwindigkeit geringer, daher beginnt die Kristallisation mit Warzen von Nädelchen und wächst hügelig in die Höhe. Aus etwa 70-%igem Alkohol fallen dagegen diamantglänzende Flöckchen aus. Die Ausbeute ist je nach Reinheit der

verwendeten Materialien und Gründlichkeit der Aufarbeitung 60—90% der Theorie. Smp. 79—80°.
Man kann reine Dirhodanelaidinsäure leicht auch aus unreiner Elaidinsäure erhalten, wenn man auf einen Teil der Ausbeute verzichtet, indem man nur mit etwa 30% Ueberschuß Rhodan arbeitet. Die Verunreinigungen bilden mit der nicht rhodanierten Elaidinsäure eine ölige Mutterlauge, die verworfen wird.
Die Rhodanierung der Oelsäure geht analog vor sich. Die größere Reaktionsfähigkeit gegenüber der Elaidinsäure macht sich auffallend bemerkbar. Hier genügt ein Ueberschuß von 10—20% Rhodan, während bei Elaidinsäure mit diesem Ueberschuß nur etwa 60% Ausbeute anfielen. Das Produkt ist ölig und daher unbequemer vom polymeren Rhodan zu trennen. Die Reinigung ist schwierig und wurde von Gindsberg[51]) durch Extraktion mit Pentan vorgenommen. Es zeigte sich bei der Nacharbeitung, daß ein Zusatz minimaler Mengen (etwa 3%) Oelsäure genügt, um Dirhodanölsäure in Pentan löslich zu machen. Diese Erscheinung ist ein charakteristisches Beispiel für die Schwierigkeiten, welche die Reinigung von Oelen wegen starker Lösungsbeeinflussungen bietet.

### Salze und Ester von Dirhodanfettsäuren.

Bisher sind keine Versuche gemacht worden, diese Abkömmliche von rhodanierten Fettsäuren darzustellen. Wahrscheinlich schreckte die bekannte Labilität der Dirhodanide davor zurück. Antipyrinrhodanid liefert z. B. schon mit Natriumkarbonat das Disulfid. Sogar bei der Darstellung der relativ beständigen „Merkaptoelaidinsäure"-Salze wird von Schwierigkeiten berichtet (Gindsberg[52]). Indessen haben diese Produkte wissenschaftliches Interesse und sind als synthetisches Material willkommen. Hier sei nur auf die Möglichkeit zur Spaltung in Optischaktive und der Darstellung von „Merkaptosäure"-Estern durch saure Reduktion hingewiesen.

Natriummetall wurde mit Alkohol angeätzt, mit Aether gewaschen und mit einer ätherischen Lösung des Dirhodanids übergossen. Beim Schütteln schwimmen weiße Flocken des Natriumsalzes ab. Beim Absaugen sind sie erst gallertig, werden aber beim Trocknen schnell sehr hart und bleiben rein weiß.

Das Natriumsalz ist in Alkohol und Benzol besonders in der Wärme gut löslich. Beim Verdünnen mit Wasser findet teilweise Hydrolyse statt. Beim Schütteln sieht man atlasähnliche Schlieren von schimmernden Säurekriställchen schweben. Die sich im Laufe der Zeit zu Boden setzende Dirhodanelaidinsäure ist vollkommen rein. An dem in Lösung bleibenden Anteil kann höchstens spurenweise „Merkaptierung" stattgefunden haben, wie die Untersuchung ergab.

[51]) Gindsberg: l. c. S. 30.
[52]) Gindsberg: l. c. S. 35.

In analoger Weise wird das Calciumsalz dargestellt, doch findet die Einwirkung langsamer statt, und infolge der Löslichkeit des Salzes in Aether muß das Salz durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert werden.

Das Ammoniumsalz wurde noch nicht dargestellt. Dirhodanelaidinsäure ergab mit konzentriertem Ammoniak eine beim Schütteln sehr stark schäumende Lösung. Im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator kristallisierten nach einigen Tagen schöne, harte Kriställchen, die sich bei näherer Untersuchung als Dirhodanelaidinsäure erwiesen. Das Salz ist also nur in Lösung beständig, die sich auch mit Lösungen von Metallsalzen glatt umsetzen läßt.

Durch Rhodanierung von Oelsäureäthylester (destillierte über bei 204° und 4 mm Druck) auf üblichem Wege wurde ein hellgelbes Oel erhalten, das schwierig zu reinigen war. Zur Darstellung von Dirhodanelaidinsäuremethylester stand im Prinzip der gleiche Weg zur Verfügung. Um jedoch eine ölige Zwischenstufe (Elaidinsäuremethylster) zu vermeiden, wurde die Veresterung von Dirhodanelaidinsäure mit Alkoholen durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff vorgenommen. Die Reaktion verläuft glatt. Durch Verdünnen der alkoholischen Esterlösung mit Wasser, Ausschütteln mit viel Aether, Waschen der Lösung mit $Na_2CO_3$, Trocknen der ätherischen Lösung und Eindunsten erhält man sofort in quantitativer Ausbeute ein völlig reines, weißes, hartes, feinkristallines Produkt vom Smp. 33,5°. Der Ester kann aus Methylalkohol oder Aceton zweckmäßig mit Eiskühlung umkristallisiert werden, doch ist es unnötig. Die Jodzahl des Esters war Null, beim Kochen mit Natronlauge lieferte er, wie zu erwarten, „Merkaptoelaidinsäure".

### Darstellung der „Merkaptosäuren".

#### a) „Merkaptoelaidinsäure".

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß im Gegensatz zu früheren Versuchen eine fast quantitative Ausbeute durch „Merkaptierung" erhalten wurde. Bei Verwendung von 10 g Dirhodanelaidinsäure beträgt die theoretische Ausbeute 7,9 g, gefunden 7,0 g und 0,5 g Verunreinigungen, während Ginsberg nur 3 g fand. Die genaue Vorschrift lautet folgendermaßen:

> 10 g Elaidinsäuredirhodanid werden mit 250 ccm $^n/_2$ alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, gekühlt, mit Wasser gefällt. Das Produkt wird aus Alkohol 95% umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt ist fast rein und die Ausbeute fast theoretisch (7,5 statt 7,9 g).

Die weitere Reinigung erfolgt durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, Petroläther oder Pentan. Meist müssen hierbei Verluste an Ausbeute in Kauf genommen werden. „Merkaptoelaidinsäure" ist löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ferner konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

0,1673 g Sbst. : 0,1212 g $BaSO_4$
$C_{36}H_{68}O_4S_2$ Ber. S. 10,2
Gef. 9,96

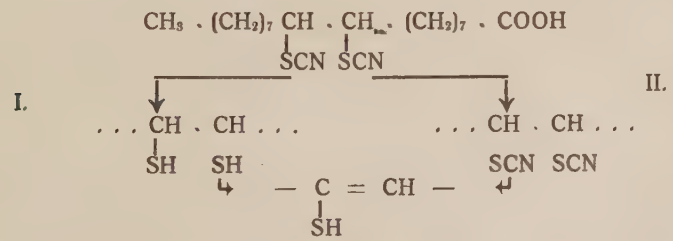
Jodzahl: 162. Theorie für Verbrauch von 8 Atomen Brom 161,7.

Säurezahl: $\left.\begin{matrix}181,5\\177,5\end{matrix}\right\}$ 179,5
Jodid-Jodatzahl: In $CH_3OH$ = 152.

Die Darstellung von Estern nach der Chlorwasserstoffsäure-Methode wie bei der Dirhodanelaidinsäure ist nicht möglich, da der Chlorwasserstoff angelagert wird. Indessen wurde durch Behandlung von Salzen mit Dimethylsulfat ein öliger Ester erhalten, der die zu erwartende Jodzahlverminderung zeigte. Als weitere Methode zur Darstellung von „Merkaptosäure"-Estern kommt die Reduktion von Dirhodanestern in saurer Lösung mit nascierendem Wasserstoff in Frage. (Eisessig-Zinkstaub). Die hohen Jodzahlen einiger Vorversuche beweisen die prinzipielle Möglichkeit dieses Weges.

Die Salze der „Merkaptoelaidinsäure" sind leicht zu erhalten, jedoch reagierte keine Sulfhydrylgruppe unter Merkaptierung (Siehe unten!).

Gindsberg nimmt an, daß bei Reduktion von rhodanierten Fettsäuren in saurer Lösung intermediär „Dimerkaptosäure" entstehen. Diese Ansicht konnte nicht bestätigt werden. Dagegen wurde intermediäre Entstehung von Rhodanwasserstoffsäure mit Sicherheit festgestellt. Die Reaktion müßte somit nach der Theorie von Gindsberg nicht nur nach I, sondern mindestens teilweise auch nach II verlaufen.




Auf den Nachweis von Rhodanwasserstoff unter den Reaktionsprodukten wird später noch bei der Erörterung der Konstitution der „Merkaptosäuren" einzugehen sein.

„Merkaptoelaidinsäure" ist optisch zweiachsig und rhombisch-monoklin. Eine Strukturermittlung auf röntgenographischem Wege ist bei derart hochmolekularen Stoffen nur aussichtsreich, wenn der Symmetriegrad ein hoher ist, also etwa ein reguläres, tetragonales, hexagonales oder trigonales Kristallsystem vorliegt.

In besonders schwierigen Fällen bewährte sich zur Entfernung hartnäckig haftender Verunreinigungen das Umkristallisieren aus Pentan. Die Merkaptoelaidinsäure wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben in der eben hinreichenden Mengen kochenden Pentans gelöst. Beim Erkalten schieden sich die reinen Kristalle auf dem Boden des Kolbens ab. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und die Operation mit frischem Pentan wiederholt.

### b) „Merkaptobrassidinsäure".

Die Darstellung der „Merkaptobrassidinsäure" wurde nach Hinweisen von Gindsberg aus Erukasäure auf direktem Wege vorgenommen.

Die alkoholische Lösung von 100 g Erukasäuredirhodanid (hergestellt analog dem Elaidinsäuredirhodanid) wird in verdünnte Natronlauge (40 g in 2 Litern Wasser) tropfen lassen, einige Zeit auf 70° erwärmt, ausgefällt, durch häufiges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Zur Herstellung analysenreiner Produkte bewährte sich eine Fraktionierung durch Extraktion mit Pentan im Soxleth. Die Verunreinigungen lösen sich leichter.
Die „Merkaptobrassidinsäure" kristallisiert aus Alkohol in Plättchen, die senkrecht zu einer optischen Achse orientiert sind. Sie sind optisch zweiachsig, wahrscheinlich monoklin.
Die Ausbeute ist wechselnd 30—70%. Smp. 70°.
Jodzahl = 137,0; 137,1 (Theorie = 135,7).
Jodid-Jodat-Zahl: (in $CCl_4$) 131.
Säurezahl: 151,0. (Theorie = 150,2).
Mol. Gew. gefunden 654 statt 748.

Bei der Darstellung der „Merkaptobrassidinsäure" aus Erukasäuredirhodanid ist die Ausbeute an Brassidinform erheblich größer als in dem entsprechenden Falle an Elaidinform bei Verwendung von Olein als Ausgangsmaterial. Durch diesen Umstand wird das Verfahren in diesem speziellen Falle brauchbar.

Auch die Darstellung über die Brassidinsäure ist möglich, doch braucht man bei der Rhodanierung größere Mengen Lösungsmittel infolge schlechterer Löslichkeit der Brassidinsäure. Ferner kann der Schmelzpunkt des Dirhodanids nicht gut als Reinheitskriterium benutzt werden, da er zu nahe an dem der Brassidinsäure liegt.

Für die Salze und Ester der „Merkaptobrassidinsäure" liegen die Verhältnisse analog den bei der „Merkaptoelaidinsäure" gebildeten.

**Bestimmung des Molekulargewichtes der „Merkaptosäuren" nach der kyroskopischen Methode.**

In der Dissertation von Gindsberg[53]) findet sich eine Molekulargewichtsbestimmung der „Merkaptobrassidinsäure" nach Rast. Das gefundene Molekulargewicht von 389 soll einem Stoff der Formel $C_{22}H_{42}O_2S$ zukommen. Diese Angabe ließ sich bei genauer Nachprüfung nicht bestätigen, ein für die Konstitutionsbestimmung der neuen Stoffe entscheidender Befund. Vielleicht ist das Untersuchungsmaterial von Gindsberg nicht genügend rein gewesen. Bei Molekulargewichtsbestimmungen ist aber die Verwendung sehr reiner Materialien notwendig, eine Voraussetzung, die gerade bei Fettsäuren, zumal den hier vorliegenden besonders hochmolekularen (600-700), nur schwer zu erfüllen ist. Daher hätte ein auch nur etwas zu hoher Wert (389 statt 374) bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast eine Warnung sein müssen, zumal bei dieser Methode zweifellos noch Zersetzung infolge der hohen Temperatur oder Reaktion mit Luft das Resultat fälschen kann. Zur Kontrolle wurde die kyroskopische Methode unter Verwendung von Benzol herangezogen. Das benutzte Beckmann-Thermometer und auch das Benzol (um eine etwaige Schmelzpunktsänderung durch thermische Vorbehandlung, wie sie gelegentlich bei Lösungsmitteln beobachtet wurde[54]), auszuschließen) wurden vor der Messung mindestens 8 Stunden in Eiswasser belassen. Die Einzelwerte der Messung bei „Merkaptoelaidinsäure" sind nachstehend aufgeführt, um eine sichere Beurteilung der Resultate zu ermöglichen.

| Nullpunkt | I | II | III |
|---|---|---|---|
| 2,700 | 2,845 | 2,945 | 3,040 |
| 2,700 | 2,841 | 2,940 | 3,039 |
| 2,705 | 2,842 | 2,939 | 3,039 |
| 2,700 | 2,840 | 2,941 | 3,039 |
| 2,700 | 2,842 | | |
| 2,701 | 0,141 | | |

| | Sbst. | $\Delta t$ | M. G. W. |
|---|---|---|---|
| I. | 0,300 g | 0,141 | 621 |
| II. | 0,200 g | 0,240 | 608 |
| III. | 0,200 g | 0,338 | 605 |

[53]) Gindsberg: l. c. S. 44.

[54]) Vortrag von Brüll, Bunsentagung 1932 „Ueber die Abhängigkeit des Schmelzpunktes (u. Volumens) von Tetrachlorkohlenstoff von der thermischen Vorbehandlung."

Es wurden 20 ccm thiophenfreies Benzol benutzt.

$$M = 5{,}14 \frac{\text{Sbst. } 1000}{0{,}88 \cdot 20 \cdot \Delta t}$$

Der theoretische Wert für das Molekulargewicht ist 628. Auch sämtliche Resultate zahlreicher Messungen liegen zwischen 600 und 700 und nicht bei 314 (für „Merkaptoelaidinsäure") bezw. 374 (für „Merkaptobrassidinsäure"), wie es einer monomolekularen Konstitution entspräche. Infolgedessen ist es nötig, die Konstitution der sogenannten „Merkaptosäuren" an Hand ihrer Eigenschaften zu untersuchen.

**Konstitution der bei der „Merkaptierung" erhaltenen Stoffe.**

Gindsberg stellte folgende Eigenschaften der „Merkaptosäuren" fest:

1.) Längere Zeit (24 Std.) fortgesetzte Reduktion der „Merkaptosäuren" mit nascierendem Wasserstoff liefert Elaidinsäure, bezw. Brassidinsäure zurück.

2.) Die „Merkaptosäuren" bilden Salze, z. B. das Kalium- und das Bleisalz.

3.) Die „Merkaptosäuren" lagern insbesondere als Ester leicht Chlorwasserstoff an.

4.) Abbau der „Merkaptobrassidinsäure" mit rauchender Salpetersäure liefert Pelargonsäure.

5.) Die „Merkaptosäuren" haben doppelte Jodzahl.

Diese Feststellungen wurden zum Teil weiter ausgeführt und ergänzt. Im folgenden sollen die Reaktionen der „Merkaptosäuren" zusammen mit den Ergebnissen der eigenen Versuche diskutiert werden.

a) Carboxylfunktion.

Salze der „Merkaptosäuren" stellte Gindsberg durch Kochen einer alkoholischen Säurelösung mit Kaliumhydroxyd, Bleiacetat etc. dar. Beim Erkalten scheiden sich die in Alkohol schwer löslichen Salze aus. Unter Zugrundelegung des von Gindsberg angenommenen Molekulargewichts entsprach der Metallgehalt der Salze — der Theorie für eine Carboxylgruppe.

Nunmehr wurden die Säurezahlen in der in der Fettchemie üblichen Weise gemessen. Der Versuch liefert die fast theoretischen Werte: Siehe S. 29 und 30!
Beim Versuch einer Veresterung mit Dimethylsulfat (3 g „Merkaptoelaidinsäure" mit KOH $^n/_2$ neutralisiert, kalt mit 2 g Dimethylsulfat versetzt, eine halbe Std. lang stehen gelassen, gekocht, mit KOH versetzt, verdünnt, abgetrennt) trat die zu erwartende

Verminderung der Jodzahl ein: 146,5 statt 149,4, während „Merkaptoelaidinsäure" 161,7 hatte.

### b) Merkaptostruktur.

Gindsberg nahm in Analogie zu Arbeiten von Liepe[55]) und Pöhlmann[56]) auf Grund der Bruttoformel Bindung des Schwefels als Merkaptogruppe an. Nähere Prüfungen wurden seinerzeit nicht vorgenommen. Wenngleich ein abnormes Verhalten der Merkaptogruppe durch die Nähe der Doppelbindungen erklärbar wäre, so ist doch das Vorhandensein auf Grund nachstehender Versuche nicht möglich.

Merkaptane bilden mit Metalloxyden und Hydroxyden „Merkaptide" genannte Salze, die mit viel kaltem Wasser nur wenig, mit heißem vollständig hydrolysiert werden. Schon die oben beobachtete quantitative Salzbildung, die Säurezahl, der Seifencharakter der entstehenden Produkte (d. h. keine Hydrolyse durch heißes Wasser) usw. zeigen die Unmöglichkeit, Merkaptide zu bilden. Auch andere Versuche, wie etwa die Behandlung der ätherischen Lösung von „Merkaptosäuren" mit metallischem Natrium führten nur zu den einfachen Salzen. — Lagen Merkaptosäuren vor, so besteht die Möglichkeit, sie durch Behandlung mit Chloressigsäure unter Bildung von Thioglycolsäure-Abkömmlingen zu verschließen:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH{=}CH \cdot (CH_2) \cdot COOH$$
$$\quad\quad\quad

Durch stärkere Oxydationsmittel wie Salpetersäure entstehen Sulfonsäuren.

Die fraglichen „Merkaptosäuren" nun zeichnen sich durch hohe Stabilität gegenüber den meisten Oxydationsmitteln aus. Durch Luft werden sie keinesfalls angegriffen, ebensowenig durch verdünnte Salpetersäure. Kalte alkalische Kaliumpermagnatlösung wirkt nur langsam ein, saures Kaliumpermagnat erst in der Wärme. Rauchende Salpetersäure löst die „Merkaptosäuren". Folglich zeigen die „Merkaptosäuren" auch in dieser Hinsicht keine Merkaptofunktionen.

Eine empfindliche Farbreaktion auf Sulfhydrylgruppen besteht in der Einwirkung von nascierender salpetriger Säure, wobei Nitrosylmerkaptide gebildet werden.[57]) Die Reaktion wurde in der Weise vorgenommen, daß die ätherische Lösung der „Merkaptosäuren" mit verdünnter Salpetersäure unterschichtet und Nitritkriställchen eingeworfen wurden. Die zu erwartende Rotfärbung trat nicht ein. Ein Versagen dieser empfindlichen Reaktion wurde sonst nicht beobachtet.

Die Prüfungen auf das Vorhandensein einer Merkaptogruppe sind also vollkommen übereinstimmend und eindeutig negativ.

### c) Thioketostruktur.

Das Vorliegen einer Thioketo-Thioenol-Tautomerie wäre denkbar.

$$-\underset{\underset{SH}{|}}{C}=CH- \longrightarrow -\underset{\underset{S}{||}}{C}-CH_2-$$

Solche Fälle sind z. B. von Gränacher[58]) bei der Sulfhydrylzimtsäure beobachtet worden.

$$C_6H_5\cdot CH:\underset{SH}{C}\cdot COOH \qquad C_6H_5CH_2\cdot\underset{S}{C}\cdot COOH$$

Auch beim Merkapto-crotonsäureäthylester vermutet man eine Isomerie mit Thioacetessigester[59]). Ueber die Reaktionen der Thioketone ist folgendes zu sagen:

Es ist m. W. nie beobachtet worden, daß Thioketone sich mit den typischen Ketonreagentien nicht unter Schwefelwasserstoffabspaltung umsetzen, wenn die entsprechenden Sauerstoffketone zu einem analogen Umsatz fähig sind. Leider sind bisher fast ausschließlich aromatische Thioketone untersucht worden. Indessen zeigt auch die Ketooxysterinsäure nach Holde

[57]) H. Rheinboldt: Ber. dtsch. chem. Ges. 60,184 (1927).
[58]) Gränacher: H. 5,612 (1922).
[59]) J. prakt. Chem. 124,1 (1929).

und Marcusson die üblichen Ketonreaktionen[60]). Bei einer Reihe von Thioketonen hat man nun beobachtet, daß sie unter Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in die entsprechenden Ketone übergehen[61]). Zahlreiche Versuche mit Phenylhydrazin, Semikarbazid u. w. verliefen negativ, weshalb die Annahme von Thioketosäuren keine Stütze findet.

### d) Disulfidformel.

Nach Feststellung des doppelten Molekulargewichtes und der Unrichtigkeit der Merkaptoformel liegt die Annahme einer disulfidischen Verknüpfung der Moleküle nahe, zumal wir hierzu bereits ein Analogon in der Entstehung von Antipyrindisulfid aus dem entsprechenden Rhodanid bei Behandlung mit Lauge haben.

Die wichtigsten Reaktionen der Disulfide sind folgende: Reduktion führt sie leicht in Merkaptane über. Geeignete Reduktionsmittel sind etwa Natriummetall in absolutem Aether[62]) oder $K_2S$ [63]). In letzterem Falle findet folgende Reaktion statt:

$$(R;S)_2 + 2\ K_2S = 2\ RSK + K_2S_2$$

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gibt Alkyldisulfoxyde. Gegenüber Alkali sind die Disulfide instabil, und die S-S-Bindung wird gespalten:

$$RSSR + HOH = RSH + RSOH$$

Die primär entstehende Sulfensäure soll dabei sekundär in eine Ketoverbindung und Schwefelwasserstoff zerfallen[64]) [65]). Nach Meinung von Schöberl wird die Abspaltung von Schwefelwasserstoff nicht durch Alkaliwirkung verursacht, sondern es handelt sich um eine hydrolytische Aufspaltung in der Wärme.

Die Prüfung der „Merkaptosäuren" zeigt deren Beständigkeit sowohl gegen Reduktions-, wie Oxydationsmittel, als auch gegen Alkali. Behandlung mit Natium und Aether lieferte selbst nach längerer Einwirkung im Bombenrohr nur das einfache Salz. Das Reaktionsprodukt gab keine Nitritreaktion. Auch die Beständigkeit gegen nascierenden Wasserstoff ist größer, als man von einem Disulfid erwarten kann. — Die Beständigkeit gegen Alkali ist ausgezeichnet, beruht doch die fast quantitativ verlaufende Darstellung auf einer Behandlung mit Alkali. Die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel insbesondere verdünnte Salpetersäure ist vollkommen.

---

[60]) Holde und Marcousson: Ber. dtsch. chem. Ges. 36,2657 (1903).
[61]) Ber. dtsch. chem. Ges. 28,2869 (1895).
[62]) Chem. Zbl. II,15 (1926).
[63]) Ber. dtsch. chem. Ges. 19,3129 (1886).
[64]) Ang. Chem. 47,412 (1935).
[65]) Ber. dtsch. chem. Ges. 67,1545 (1935).

Diese Tatsachen lassen nur den Schluß zu, daß keine Disulfide in den „Merkaptosäuren" vorliegen.

### e) Doppelbindung.

Wie schon erwähnt, liefert die Jodzahl nach H. P. Kaufmann bei den „Merkaptosäuren" — also bei Annahme eines Stoffes von einfachem Molekulargewicht 161,7 bei „Merkaptoelaidinsäure" und 137 bei „Merkaptobrassidinsäure" — doppelte Werte. Konnte Gindsberg diese Tatsache mit der Entstehung von Merkaptobromiden

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH : \underset{\displaystyle SBr}{\overset{\displaystyle |}{C}} - (CH_2)_7 - COOH$$

erklären, so fällt diese Möglichkeit fort, nachdem eine SH-Gruppe nicht nachgewiesen ist.

Es erhebt sich nun die Frage, wie dieser Bromverbrauch zustande kommt. Daß auf ein Molekül „Merkaptosäure" zwei Doppelbindungen kommen (bei dem gefundenen doppelten Molekül also 4 Doppelbindungen), scheidet aus. Andererseits muß untersucht werden, ob überhaupt Doppelbindungen noch vorhanden sind. Um zu entscheiden, daß diese vorliegen, oder ob das Brom etwa durch Reaktion mit Schwefel oder durch Substitution verbraucht wird, wurde der entstandene Bromwasserstoff gemessen.

Wenn bei der Jodzahlbestimmung nach H. P. Kaufmann Substitution (d. h. von Wasserstoffatomen) durch Brom stattfindet, so muß sich Bromwasserstoff entwickeln, und zwar halb so viel, wie Brom durch Substitution verbraucht ist. Auf Messung der entwickelten Menge Bromwasserstoff gründeten H. P. Kaufmann und Mitarbeiter in der sogenannten Jodid-Jodat-Zahl (abgekürzt J.-J.-Z.)eine Methode, um Substitution quantitativ festzustellen[66]). Nur starke Säuren, nicht schwache wie etwa Fettsäuren setzen unter geeigneten Bedingungen aus Jodid-Jodat-Lösungen Jod in Freiheit, das mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Statt der hier unzweckmäßigen Definition der J.-J.-Z. als Anzahl ccm Thiosulfat (Grandel[66]) wurden folgende gewählt: Die J.-J.-Z. gibt an, wieviel % Halogen, als Jod berechnet, bei der Jodzahlbestimmung durch Substitution verbraucht wird. Denn der Sinn der J.-J.-Z. ist, zu entscheiden, wieviel Brom durch Substitution statt durch Addition verbraucht sei. Ein

[66]) Grandel: Diss. Jena 1931. — H. P. Kaufmann u. F. Grandel: Allg. Oel- u. Fett-Ztg. 28,225,248 (1931) — desgleichen: Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse, Harze 38,313 (1931).

unmittelbarer Vergleich ist auf Grund dieser Definition besser möglich. Die Berechnungsformel lautet also:

$$JJZ = \frac{JZ \cdot 2\,b}{a} \quad \text{oder} \quad JJZ = \frac{1{,}269 \cdot 2\,b}{b}$$

a = von der Doppelbindung verbrauchte ccm Thiosulfat bei der Jodzahlbestimmung, b = verbrauchte ccm Thiosulfat nach Zusatz von Kaliumjodat.

Die methylalkoholischen Lösungen zeigen bei der Jodzahlbestimmung in der üblichen Arbeitsweise trotz richtiger Resultate kleine J.-J.-Z. (etwa 1,5)[67]. Die Ursache ist noch nicht völlig geklärt. Bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff konnte diese Nebenerscheinung ausgeschaltet werden. Bei Benutzung von BrJ in Methylalkohol, der NaBr enthält, wurde bei Eläostearinsäure trotz richtiger Jodzahl das Brom fast quantitativ als Bromwasserstoff wiedergefunden[68]. Aehnliches wurde beim Dithian beobachtet. (Siehe Seite 40!).

In methylalkoholischer Lösung wurde bei einer Einwaage von 0,200 g „Merkaptobrassidinsäure" nach H. P. Kaufmann eine Jodzahl von 142 gefunden, entsprechend einem Verbrauch an $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ von 22,38 ccm. Nach Zusatz von Kaliumjodat titriert, wurden 12,13 $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ verbraucht, bei einer Blindzahl von 1,5, also 10,63. Wenn der gesamte Bromverbrauch auf Substitution zurückgeht, wären 11,2 ccm zu erwarten. Angesichts der Fehlermöglichkeiten entscheidet dieses Resultat mit befriedigender Genauigkeit für Substitution. Entsprechende Blindversuche um eine Fälschung der J.-J.-Z. durch etwaigen Säuregehalt der Bromlösung oder durch Säurewirkung der „Merkaptobrassidinsäure" selbst gingen voraus und zeigten das zu erwartende negative Resultat.

Um völlig sicher zu gehen, wurde bei einem „Merkaptosäureester" (hergestellt mit Dimethylsulfat) nach der Jodzahlbestimmung die freigewordene Säure mit Natronlauge titriert. Das Resultat entsprach dem nach der J.-J.-Z.-Methode gefundenen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Doppelbindung auf die beschriebene Weise nicht zu erkennen ist.

Um noch zuverlässigere Aufschlüsse über die Abwesenheit einer Doppelbindung zu gewinnen, wurde auch ein neues Verfahren mit Thioglykolsäure versucht. Da Halogene nicht nur mit Doppelbindungen, sondern auch mit SH-, $NH_2$-, OH-Gruppen etc. reagieren, verwendeten Axberg und Holmberg[69] die Thioglykolsäure zu Jodzahlbestimmungen und fanden gute Werte.

[67]) Grandel: Diss. Jena 1931.
[68]) Kaufmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 62,392 (1929).
[69]) Axberg u. Holmberg: Ber. dtsch. chem. Ges. 66,1193 (1933)

Die Thioglykolsäure wurde folgendermaßen dargestellt (die Vorschrift der obengenannten Verfasser enthält einen Druckfehler): 54 g NaOH in 500 ccm gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bis Phenolphtalein nicht mehr gerötet wird. Ferner wurden 127 g Monochloressigsäure unter Eiskühlung mit Wasser und Natriumkarbonat neutralisiert. Die Lösungen wurden zusammengegeben, auf dem Babotrichter etwas eingedampft, gründlich angesäuert, etwas stehen gelassen, mit viel Aether oft (Teilungskoeffizient 1 : 1) extrahiert, abdestilliert, vacuumdestilliert. Kp. 105—108°. Ausbeute 50 g.

Wegen des hohen Schmelzpunktes der „Merkaptoelaidinsäure" wurde die Messung in der Wärme vorgenommen, im übrigen nach der Vorschrift der Verfasser (Axberg und Holmberg) verfahren. Es wurde jedoch nur ein ganz geringer Verbrauch von Thioglykolsäure gefunden, der auf Verluste infolge der erheblichen Flüchtigkeit der Thioglykolsäure zurückzuführen ist.

Gegen das Fehlen mehrfacher Bindungen und für die Gegenwart derselben könnte die von Gindsberg beobachtete Anlagerung von Chlorwasserstoffsäure beim Verestern gelten, die mit überraschender Leichtigkeit stattfindet (etwa innerhalb einer halben Stunde bei Siedetemperatur von Methanol), während Olein mehrstündiges Erhitzen im Bombenrohr für diese Reaktion benötigt.

Hier handelt es sich aber nicht um eine HCl-Addition; denn überraschender Weise fiel nach dem Kochen der alkoholischen Lösung von „Merkaptosäuren" mit Salzsäure die Nitritreaktion auf Sulfhydrylgruppen positiv aus. Da eine Erklärung für das Entstehen von SH-Gruppen durch HCl-Addition nicht gegeben werden kann, spricht auch dieser Versuch gegen das Vorhandensein einer Doppelbindung. Eine Erklärung wird später gebracht werden.

Um etwaige Hydrierungsprodukte der „ungesättigten" „Merkaptosäuren" zu fassen, wurde mit Jodwasserstoff reduziert und aus „Merkaptobrassidinsäure" Behensäure erhalten.

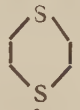
„Merkaptobrassidinsäure" wurde mit starker, 70-%iger Jodwasserstoffsäurelösung (Fränkel u. Landau) im Einschlußrohr unter Zusatz von etwas Eisessig mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Neben geringen Mengen jodhaltiger Produkte wurde Behensäure erhalten. Der Schmelzpunkt war 79°. In der Literatur sind Werte von 77—84° für Behensäure angegeben. Das Produkt hatte keine Jodzahl und enthielt nur Spuren von Jod, wie die Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte.

Während also nascierender Wasserstoff zu Elaidinsäure zurückkehrt, liefert Jodwasserstoff gesättigte Säuren. Zugleich tritt eine Spaltung des Doppelmoleküls ein. Die Bildung geringer Mengen von jodhaltigen Produkten ist wahrscheinlich analog der Anlagerung von Chlorwasserstoff beim Verestern zu erklären.

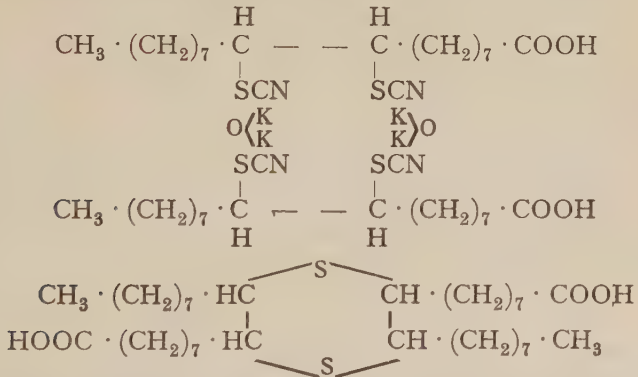
Die Gesamtheit dieser Beobachtungen gibt keine positive Stütze für das Vorhandensein einer Doppelbindung.

### f) Dithianformel.

Bei der weiteren Suche nach möglicherweise vorliegenden Schwefelgruppen wurden auch die Thioäther in den Kreis der Betrachtung eingezogen, besonders die Entstehung eines zyklischen, zweifachen Thioäthers mit dem Ringsystem des Dithians.

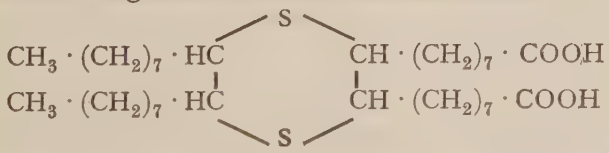


Schon Henriques hat für braunen Faktis die Dithianformel zur Diskussion gestellt (siehe Seite 20). Die angekündigten Beweise blieben indessen aus. Die Bildung eines Dithianringes aus rhodanierten Fettsäuren und Kalilauge könnte durch folgende Reaktionen stattgefunden haben:



Als Gleichung ergibt sich: Dirhodanelaidinsäure + $K_2O$ = „Merkaptoelaidinsäure" + KSCN + KOCN. Der Nachweis von KSCN unter den Reaktionsprodukten war bereits besprochen worden (Seite 29).

Diese Auffassung läßt das Auftreten isomerer Dithiane offen, wie aus folgender Schreibweise ersichtlich:



Vielleicht sind die Schwierigkeiten, vollkommen scharf schmelzende Produkte zu gewinnen, durch das gleichzeitige Auftreten beider Formen zu erklären.

Der Gedanke lag nahe, durch Analogiereaktion des reinen Dithians Stützen dieser Theorie zu erbringen.

Da die Darstellung des Dithians auch im Hinblick auf das später zu erörternde Thiokol von Interesse ist, sei näher auf diesen interessanten Stoff eingegangen. Folgende Vorschrift wurde angewandt[70]):

> 100 g Aethylenbromid wurden zu einer Lösung 133 g $Na_2S$ (9 $H_2O$) in 800 g Aethylalkohol gegeben. Vorsichtiges Erwärmen brachte die Reaktion in Gang, die dann 3 Std. sich selbst überlassen wurde. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute betrug fast theoretisch 25 g. Das Reaktionprodukt wird durch zweistündiges Erhitzen mit 15 g Phenol im einem Oelbade von 170° unter Rückfluß thermisch zerlegt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Phenol durch Zusatz von 20 g Kaliumhydroxyd und Wasser unwirksam gemacht. Beim Erkalten schieden sich Kristalle von Dithian aus, die aus Wasser umkristallisiert sofort den Schmelzpunkt 111° (Schmelzpunkt des reinen Produkts 112°) zeigten. Die Ausbeute betrug 5 g, jedoch hätte man durch Aufarbeitung der Mutterlauge zweifellos noch mehr gewinnen können.
> Dithian löst sich unverändert und farblos in konzentrierter Schwefelsäure (ähnlich den „Merkaptosäuren"). Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Diäthylensulfoxyd und dann das entsprechende Sulfon oxydiert. Kaliumpermagnat in heißem Eisessig bildet Diäthylendisulfon[71]).

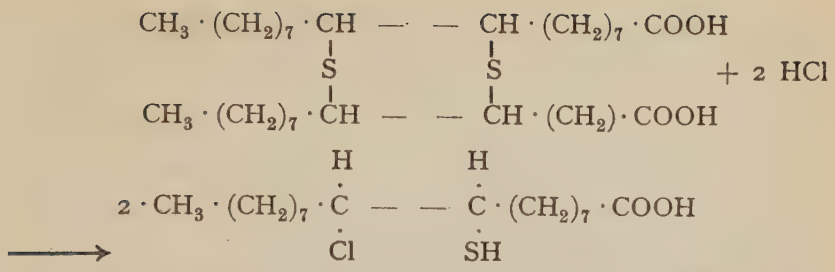
Das Schwefelatom der Thioäther ist ungesättigt und vermag daher Halogen unter Bildung von Stoffen des Typus $R_2SBr_2$, ferner Halogenalkyle unter Bildung von Salzen von Sulfoniumbasen sowie Metallsalzen zu addieren. Dementsprechend bildet Dithian ein Tetrabromid durch Addition von 4 Atomen Brom.

Bei der Jodzahlbestimmung des Dithians findet zunächst dessen Auflösung im Reagens statt. Nach 2 Std. beginnt eine Abscheidung von Kristallen, die nach etwa 6 Std. beendet ist. Die gefundenen Jodzahlen waren 378 und 380. Der theoretische Wert für ein Tetrabromid durch Substitution (den „Merkaptosäuren" entsprechend) wäre 845. Bei Bestimmung der J.-J.-Z. wurden etwa 80% des Broms als Bromwasserstoff wiedergefunden.

Von Interesse mußte das Verhalten des Dithians gegen Chlorwasserstoff sein. Wie schon früher angeführt, werden die angeblichen „Merkaptosäuren" durch HCl gespalten und zwar unter Bildung von Stoffen, die SH-Gruppen zeigen. Diese Spaltung könnte, unter Annahme der Dithianstruktur, wie folgt vor sich gehen: Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff spalten sie sich.

---

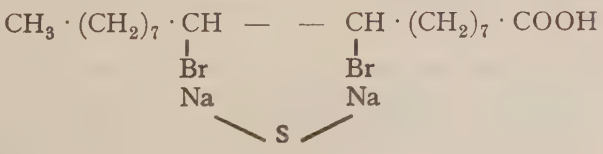
[70]) Ber. dtsch. chem. Ges. 19,700.
[71]) J. prakt. Chem. 2,36,448.



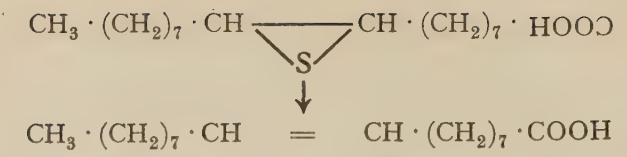
Dieses Produkt zeigt die Nitritreaktion auf Merkaptogruppen. Nach Gindsberg hat das bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf „Merkaptoelaidinsäure" entstehende Produkt die Jodzahl 70. Sie könnte durch Bildung eines Merkaptobromides erklärt werden:

Leider zeigte aber das Dithian selbst oder gekocht mit Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoff-Alkohol oder Kaliumhydroxyd keine Nitritreaktion. Der Erfolg ist der gleiche, wenn Dithian 1 Std. mit Salzsäure auf 200° im Einschlußrohr erhitzt wird. Es muß aber daran gedacht werden, daß substituierte Dithiane u. U. leichter angreifbar sind. Das dem Dithian entsprechende Sauerstoffderivat, das Dioxan, erleidet durch Halogenwasserstoff eine Spaltung in ähnlichem Sinne. Wird etwa Dioxan mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff erhitzt, so bildet sich Aethylenbromid[72]).

In die Reihe dieser Experimente gehört auch ein Versuch, die „Merkaptosäuren" analog dem Dithian zu synthetisieren. Dibromstearinsäure wurde mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung unter Rückfluß gekocht. Leider bildete sich nur Elaidinsäure zurück. Das Resultat ist nur die Entdeckung einer ungewöhnlichen Entbromierungsmethode. Wahrscheinlich ist die Reaktion derartig verlaufen, daß statt 2 Molekülen nur die Bromatome eines Moleküls sich mit $Na_2S$ umsetzten und das entstehende Sulfid Schwefel abspaltete:



[72]) Faworski: Chem. Zbl. I 16 (1907).



Ein anderer Weg, etwa durch Umsetzung der bisher nicht bekannten Dimerkaptoelaidinsäure, mit Elaidinsäurebromid in alkalischer Lösung, wurde noch nicht versucht.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die mit reinem Dithian erhaltenen Resultate weder für noch gegen die Dithianformel der „Merkaptosäuren" sprechen. Die zahlreichen Seitenketten der letzteren bedingen erhebliche Abweichung der Eigenschaften von denen des unsubstituierten Ringes. Damit findet der Ausfall der Analogieversuche eine Erklärung. Für die „Merkaptosäuren" bietet die Dithianstruktur die besten Erklärungsmöglichkeiten der mannigfachen Erscheinungen der neuen Stoffe, abgesehen davon, daß auch in anderen Fällen eine leichte Bildung von Ringen mit mehreren Schwefelatomen zu beobachten ist.

Versuche, niedere Homologe der „Merkaptosäuren" zu synthetisieren, führten bisher zu keinen brauchbaren Resultaten. Tiglinsäure spaltet bekanntlich das Rhodan zu leicht wieder ab oder lagert es zu schwer an[73]). Vielleicht ist daran die Nähe der Carboxylgruppe schuld. Ich stellte Penten-(1)säure-(5) (Allylessigsäure) durch Malonestersynthese mit Jodallyl dar. Bei dieser Verbindung hat die Doppelbindung eine größere Entfernung von der Carboxylgruppe, doch scheint eine endständige Doppelbindung Rhodan nicht besser anzulagern. Die gewonnene Säure und auch der Dicarbonsäureester sowie der normale Ester zeigten starke Neigung zur Abspaltung des Rhodans. Am stabilsten scheint das Rhodanid der Säure selbst zu sein. Die gewonnenen Produkte waren leider ölig, doch bedürfen diese Versuche der weiteren Ausarbeitung insbesondere unter Verwendung von Säuren, bei welchen die Doppelbindung von Methylengruppen eingeschlossen ist, wie etwa bei Hexen-(3)säure-(6).

### Darstellung von „Merkaptosäuren" aus freien Fettsäuren mit Schwefelchlorür.

Bekanntlich liefern freie ungesättigte Fettsäuren mit Schwefelchlorür nur viscose Oele[74]), aber keinen Faktis. Es wurde untersucht, ob diese durch Reaktion von Schwefelchlorür mit ungesättigten Fettsäuren erhaltenen Produkte „Merkaptosäuren" oder deren Derivate oder etwas anderes sind. Die Jodzahlen sind genügend hoch, die Löslichkeit und der Schwefelgehalt ähneln denjenigen der neuen Dithiane. Es gelang in der Tat, aus den Einwirkungsprodukten von Schwefelchlorür auf Fettsäuren Dithiane in kristallisierter Form zu erhalten. Das durch

[73]) Bornemann: Diss. Münster. (1935).
[74]) Dubosc: l. c. S. 147.

Kochen mit alkoholischer Kalilauge von Chlor befreite Produkt wird mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und längere Zeit in Kältemischung stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden möglichst kalt abgesaugt und in gleicher Weise durch Umkristallisieren, später mit Pentan, gereinigt. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug bis zu 20%.

10 g Elaidinsäure (Brassidinsäure) und 3 ccm Schwefelchlorür werden in je 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zusammengegeben und schnell verrührt. Man läßt über Nacht stehen, versetzt mit etwas Alkohol und verseift nach Zugabe von alkoholischem Alkali eine Viertelstunde lang. Hierbei färbt sich das Oel dunkler Durch Ansäuern, Ausfällen mit Wasser und Abtrennen erhält man ein fast chlorfreies Oel mit folgenden Eigenschaften: Jodzahl = 142. Schwefelgehalt = 10,4%.

Beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung fällt ein alkoholunlösliches Oel aus, das nunmehr Chlor enthält und Jodzahlen bis herab zu 70 zeigt. Ferner liefert das Oel die später zu besprechende Säurefaktisreaktion genau wie die Dithiansäuren. Nach mehreren Tagen zeigte es Neigung zum Kristallisieren, doch können mit Hilfe eines Tontellers keine nennenswerten Mengen fester Substanz gewonnen werden. Das Oel wurde in einem gleichen Volumen Alkohol gelöst und über Nacht bei -10° aufbewahrt. Absaugen in der Kälte und mehrmaliges Umkristallisieren in gleicher Weise lieferten bis zu 20% Ausbeute an kristallisiertem Produkt, aus dem jedoch die „Merkaptosäuren" nicht in befriedigender Reinheit gewonnen werden konnten.

Die analoge Reaktion mit Brassidinsäure gelang noch schöner, ebenso mit Erukasäure. Die Auffindung der Dithiansäure gelang nicht bei Olein. Ob es sich hier um Löslichkeitsbeeinflussungen oder um wechselnde Gehalte der Ausgangsmaterialien an Cis-Formen handelt oder um eine gleichzeitige Umlagerung während der Reaktion (im Falle der Erukasäure), steht dahin. Die Kristalle lieferten auch nicht in völlig befriedigender Weise die anderen Reaktionen der „Dithiansäuren" (Nitritreaktion nach der HCl-Spaltung). Diese Darstellungsmethode der Dithianfettsäuren bedarf der Ueberprüfung.

Dithiansäuren aus den Einwirkungsprodukten von Schwefel auf freie Fettsäuren zu isolieren, gelang nicht mit Sicherheit.

10 g Erukasäure wurden mit 1 g Schwefel kurz auf 300° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in gleicher Weise mit Alkohol in der Kälte aufgearbeitet. Es wurde ein Kristallisat gewonnen, das höchst wahrscheinlich Dithiansäure enthielt. Jedoch waren die gewonnenen Mengen gering und noch stark untermischt mit Oxysäuren.

Später wurde festgestellt, daß Rankoff[75]) bei der Elaidinierung von Olein mit Schwefel in winziger Ausbeute ein Produkt vom Smp. 64,6° erhalten hat. (Smp. von Dithianelaidinsäure 63—64°). Im Hinblick auf die Ausbeute ist zu berücksichtigen, daß er nur ein Drittel der theoretisch notwendigen Schwefelmenge anwandte. Bei Nacharbeitung dieser Versuche wurden wahrscheinlich wegen zu unreinen Oleins keine brauchbaren Mengen Kristallisat erhalten.

Noch nach manch anderer Richtung erscheint das Studium der neuen Dithiansäuren aussichtsreich. Neben der etwaigen Anlagerung von Stickoxyden und der Reaktion mit Salpetersäure interessiert besonders die Möglichkeit einer umlagernden Wirkung der Stickoxyde. Neben der Aussicht, die zahlreichen Reduktionprodukte solcher Derivate darzustellen, erscheint die theoretische und experimentelle Verknüpfung mit „Aminofaktis" möglich. Aminofaktis wurde durch Reaktion des Chlors in weißem Faktis mit Ammoniak dargestellt und kommt als Vulkanisationsbeschleuniger in Frage. Da sich an die Spaltungsstelle sicherlich auch unterchlorige Säure, Nitrosylchlorid usw. anlagern, kann man eine ziemliche Häufung mannigfaltiger Substituenten erreichen. Insbesondere für das Studium gegenseitiger Beeinflussung verschiedener Gruppen erscheinen daher die Dithiancarbonsäuren von Bedeutung. Weiterhin bleibt die Aufgabe bestehen, die gemachten Erfahrungen auf mehrfach ungesättigte und auf Derivate wie Oxysäuren (Rizinelaidinsäure) zu übertragen. Auch das Verhalten von ähnlichen Verbindungen, etwa solchen mit einer anderen als der Carboxylfunktion, wie Elaidinalkohol, erscheint von Interesse.

### Umwandlung der Dithianfettsäuren in Oelkautschuk.

Nachdem zahlreiche Versuche, die neuen Dithianderivate in Faktis überzuführen, gescheitert waren, führte die Einwirkung von Jod zu einem überraschenden Resultat. Läßt man auf die Seifen der Dithianfettsäuren in der Wärme Jod mit einem Karbonatpuffer einwirken und säuert an, so erhält man eine kautschukähnliche Masse, die in ihren Eigenschaften dem bisher bekannten Faktis voll und ganz entspricht.

6 g Dithianelaidinsäure werden mit 2 g Kaliumhydroxyd und 700 g Wasser gekocht bis zur Bildung einer klaren Lösung. Dann werden etwa 15 g Kaliumbikarbonat und nach deren Auflösung 6 g Jod unter Rühren hineingegeben. Man kocht langsam weiter bis zur Entfärbung (10 Minuten) und säuert mit Mineralsäure vorsichtig (wegen Schäumens), aber kräftig an. Aus heißen Lösungen scheidet sich, während Kohlendioxyd entweicht und über-

[75]) Rankoff: Ber. dtsch. chem. Ges. 64,619 (1931).

schüssiges Jod frei wird, eine schwammige Masse auf der Oberfläche ab, die beim Waschen und Auskochen mit organischen Lösungsmitteln, wie etwa Alkohol, Eisessig oder Aether schneeweiß wird und im Exsiccator unter Beibehaltung der weißen Farbe zu der als Faktis bekannten krümeligen Masse trocknet.
Wünscht man möglichst aschefreien Säurefaktis zu erhalten, so verdünnt man die Lösung vor dem Ansäuern auf etwa das 10fache oder noch mehr. Jedoch dauert es nun, zumal in der Kälte, mehrere Stunden, bis der Faktis völlig ausgefallen ist. Auskochen mit Eisessig verringert ebenfalls den Aschegehalt. Das Freiwerden von Jod beim Ansäuern kann verhindert werden durch vorherigen Zusatz einer eben hinreichenden Menge von Thiosulfat.
Die so erhaltenen Produkte zeichnen sich durch besonders helle Farbe aus.

Infolge ihres wissenschaftlichen Interesses und einer unter Umständen technischen Bedeutung wurde diese Reaktion eingehend untersucht. Das erhaltene Produkt soll „Säurefaktis", die Reaktion „Säure-Faktis-Reaktion" und die jodierte, aber noch nicht angesäuerte Lösung aus noch zu erörternden Gründen „Faktis-Latex" genannt werden.

Die Bezeichnung „Säurefaktis" soll darauf hinweisen, daß es erstmals gelungen ist, aus freien Säuren Faktis herzustellen. Der Ausdruck „Säurefaktisreaktion" wurde gewählt, weil es auf die beschriebene Weise gelingt, den Säurefaktis zum Identitätsnachweis analytisch zu benutzen. In der Tat erwies sie sich zur qualitativen Erkennung der „Dithiansäuren" auch in Gemischen als gut brauchbar. Das Reaktionsprodukt hat so charakteristische Eigenschaften, daß auch Mengen von Milligrammen noch eindeutig erkannt werden können, notwendigenfalls durch Behandlung mit Farbstoffen wie Alkaliblau 6B oder Anilinviolett. Ihren analytischen Wert bewies die Säurefaktisreaktion erstmals bei Untersuchung des Reaktionsproduktes von Schwefelchlorür mit freien Fettsäuren. Sie bildete hier den Wegweiser zur Isolierung der kristallisierten Dithiansäuren.

Vielleicht kann die Methode auch zu einer quantitativen Bestimmung oder Trennung in der Fettanalyse ausgearbeitet werden. Bereits 10% Dithiansäuren in einem Gemisch mit Oelsäure befindlich, lassen sich als schleimige Masse abscheiden, während reine Oelsäure bei der Säurefaktisreaktion ölig bleibt. Die durchschlagende Lösungskraft des Oleins findet hier also ihre Wirkungsgrenze.

### Physikalische Eigenschaften des Säurefaktis.

Der Säurefaktis ist ein weißes bis gelbliches, krümeliges, elastisches, geruch- und geschmackloses Pulver. Er darf nicht kleben und muß getrocknet im Mörser zerreibbar sein. Andernfalls sind erhebliche Mengen von unveränderten Fettsäuren

(Elaidinsäure etc.) in ihm enthalten, die scheinbar in den Molekülkomplex fest eingebaut sind. Jedenfalls sind sie durch Waschen und Auskochen nicht leicht und restlos zu entfernen. Analoge Erscheinungen sind neuerdings von Staudinger[76]) bei Polystyrolen festgestellt worden. Kalt gefällter Faktis ist scheinbar elastischer und feinflockiger als heiß gefällter.

Wie anderer Faktis ist er fast unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Noch ungeklärt ist das Verhalten in schmelzendem Phenol. Scheinbar tritt echte Lösung ein, doch ist diese infolge der hohen Temperatur zweifellos von Zersetzungen begleitet. Aus der Lösung wurde eine braune, glasig-elastische Masse zurückgewonnen. — Mit Aether und vielen anderen Lösungsmitteln quillt Säurefaktis sehr stark bis auf ein Mehrfaches des Anfangsvolumens auf. Hierbei wird er transparent und zeigt das Verhalten einer Gallerte. Scheinbar hängt die Quellbarkeit auch vom Alter des Säurefaktis ab. — Genau wie anderer Faktis ist er löslich in rauchender Salpetersäure.

Das trockene Pulver ist etwas hygroskopisch. Nach mehrwöchigem Stehen an Luft enthielt Säurefaktis 1,8% flüchtige Bestandteile (nach 6-stündigem Trocknen bei 110° war Gewichtskonstanz eingetreten). Schon nach 8 Std. waren aus der Luft wieder 0,35% Wasser aufgenommen.

Säurefaktis erwies sich als beständig gegen Uviollicht und Sonnenbestrahlung, sowie gegen verdünnte Säuren und Alkalien. In diesen Punkten verhält er sich also genau wie anderer Faktis. Jedoch wird er überraschenderweise erheblich schwerer als gewöhnlicher Faktis von Alkalien verseift.

Säurefaktis adsorbiert irreversibel basische Farbstoffe, wie z. B. Fuchsin, Methylenblau, Anilinviolett und insbesondere das Alkaliblau. Methylrot wird beim Waschen wieder abgegeben, ebenso Methylorange. Dimethylamidoazobenzol wird nicht völlig wieder entfernt. Die gute Adsorptionsfähigkeit des Säurefaktis legt den Gedanken nahe, ihn als Adsorptionsmittel für Basen zu benutzen. Als organische Substanz kann er hinterher zerstört oder gelöst werden (Salpetersäure, Phenol, Brom-Eisessig).

### Chemische Untersuchung des Säurefaktis.

Die Elementaranalyse des Säurefaktis hatte folgendes Ergebnis:

[76]) Staudinger: Ber. dtsch. chem. Ges. 68,1620 (1935).

1. Elaidinsäurefaktis.

4,909 mg Sbst. : 12,080 mg $CO_2$; 4,600 mg $H_2O$
0,1050 g Sbst. : 0,0772 g $BaSO_4$
0,1745 g Sbst. : 0,0006 g Asche = 0,35%
Gef. C 67,5; H 10,53; S 10,1%

11. Brassidinsäurefaktis.

5,061 mg Sbst. : 12,830 mg $CO_2$; 4,740 mg $H_2O$
0,1037 g Sbst. : 0,0642 g $BaSO_4$
Gef. C 70,6; H 10,7; S 8,5%

Eine erhebliche Erschwerung der Analyse ist darin zu erblicken, daß die Entfernung anorganischer Begleitstoffe und überhaupt von Verunreinigungen sehr schwierig ist. Im besten Falle wurde ein Aschegehalt von 0,35% gefunden. Immerhin zeigen die Analysen, daß die Zusammensetzung des Säurefaktis gegenüber den Dithianfettsäuren nicht erheblich geändert ist. Die Vergrößerung des Moleküls um 1 Atom Sauerstoff ist wohl nur scheinbar, da sicherlich auch die Asche durch das Glühen einen Gewichtsverlust erlitten hat.

Die hohe Beständigkeit des Säurefaktis gegenüber Alkalien wurde bereits erwähnt. Trotzdem findet eine Einwirkung statt; denn bei andauernder Behandlung mit kalter alkoholischer Lauge findet eine Aufnahme von Alkali statt. Dabei geht der Säurefaktis nicht in Lösung, sondern quillt nur wie üblich auf. Nach dem Trocknen ist äußerlich ein Unterschied gegenüber dem Ausgangsmaterial nicht zu erkennen, trotzdem Alkali gebunden ist. Die Prüfung erfolgte analog der Säurezahlbestimmung in der Fettchemie:

Etwa 0,5 g Elaidinsäurefaktis werden mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge $^n/_2$ 15 Std. lang stehen gelassen und dann mit eingestellter Salzsäure $^n/_{10}$ zurücktitriert. Der Verbrauch an Lauge beträgt 43,5% der Theorie für 2 Carboxylgruppen.
Brassidinsäurefaktis wurde 2 Tage lang mit 10 ccm Lauge stehen gelassen und dann wie oben zurücktitriert. Verbrauch = 44,3% der Theorie.

Diese Säurezahlen sind nur halb so groß, wie auf Grund der eingebauten Dithiansäuren zu erwarten war. Ob die Erklärung in Meßschwierigkeiten etwa infolge ungenügender Durchdringbarkeit der Gallerte für Alkali zu suchen ist, oder ob ein Teil der Carboxylgruppen bei der Faktisbildung verschlossen wurde, kann noch nicht entschieden werden. Anscheinend wurde aber ein Endpunkt der Alkaliaufnahme erreicht. Verseifung des Säurefaktis lieferte ein Oel, mit dem nichts zu beginnen war. Reduktive Verseifung mit Zink-Kaliumhydroxyd lieferte „Merkaptosäuren" zurück.

0,8 g Elaidinsäurefaktis werden mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge $^n/_2$ und 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler 1 Std. lang gekocht.

Durch Ansäuern, Ausfällen und Ausäthern wird ein Oel gewonnen, das langsam kristallisiert. Auf einen Tonteller gestrichen und umkristallisiert, ist es durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als „Merkaptoelaidinsäure" identifizierbar. Ausbeute etwa 30%.

Bei Bestimmung der Jodzahl von Säurefaktis nach H. P. Kaufmann wurde gefunden, daß zwar eine Einwirkung stattfindet, daß diese jedoch über einen längeren Zeitraum fortschreitet. Die Einwirkung war nach 8 Tagen noch nicht beendet. Eine Verzögerung der Bromeinwirkung könnte in gewissen Grenzen durch die Unlöslichkeit des Faktis erklärt werden, doch scheint hier eher eine tiefer greifende Veränderung als eine einfache Absättigung von Doppelbindungen vor sich zu gehen. Der Säurefaktis wird während der Bromaufnahme langsam ölig. Der Elaidinsäure- und Brassidinsäurefaktis scheinen sich insofern verschieden zu verhalten, als ersterer schneller reagiert als letzterer. Der Einfluß von Licht auf die Jodzahl wurde noch nicht untersucht. Die Jodzahlen zeigen Haltepunkte bei den Werten 100 bezw. 130.

Die J.-J.-Zahlen wurden sowohl mit methylalkoholischer Lösung als auch mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff gemessen und zeigen, daß der größte Teil dieses Broms durch Substitution verbraucht ist, indessen könnte es sich hier ähnlich wie beim Dithian um hydrolisierende Wirkung des Wassers handeln. Nachstehende Tabellen geben einen Ueberblick über die Versuchsresultate.

J.-Z. und J.-J.-Z. von Brassidinsäurefaktis.

| Stunden | J.-Z. | J.-J.-Z. |
|---|---|---|
| 2 | 8,5 | 3,3 |
| 4 | 30,5 | 5,8 |
| 4 | 31,1 | — |
| 8 | 52,7 | 42,7 |
| 22 | 82,5 | 61,5 |
| 22 | 82,3 | 61,5 |
| 70 | 98,4 | — |
| 110 | 99,6 | 67,8 |

Jodzahlen von Elaidinsäurefaktis.

| Stunden | J.-Z. | |
|---|---|---|
| 3 | 51 | ($CCl_4$) |
| 8 | 61 | |
| 23 | 95 | |
| 24 | 111,7 | |
| 48 | 133 | |
| 48 | 130 | |
| 80 | 138 | |
| 180 | 200 | |

## Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei Bildung von Säurefaktis.

### a) Jodverbrauch.

Von Interesse war zunächst die Messung des Jodverbrauchs. Ungefähr 0,1 g Dithiansäure wird mit 1 g Kaliumkarbonat und 200 g Wasser in einem 500 g-Kolben mit gut eingeschliffenem, gutem Rückflußkühler gekocht, bis Lösung (oder bei Dithianbrassidinsäure sehr fein Verteilung) eingetreten ist, was etwa eine Viertelstunde dauert. Durch den Kühler werden nun 10 ccm Jodlösung $^{n}/_{10}$ zugegeben. Man spült nach und kocht weiter, bis Entfärbung eintritt, was etwa eine halbe Stunde dauert. Das in den Kühler sublimierte Jod wird von Zeit zu Zeit mit Wasser hinuntergespült. Nach völligem Abkühlen wird mit Salzsäure durch den Kühler angesäuert, nachgespült, der Kolben abgenommen und mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Werte stimmen befriedigend auf einen Verbrauch von 4 Atomen Jod. Einzelwerte: 3,82; 4,22; 4,04!

Der bei präparativen Versuchen festgestellte Jodverbrauch steht in vollem Einklange mit den Messungen. Größere Irrtümer sind ausgeschlossen.

### b) Aenderung der Reaktionspartner.

Es wurden dann zahlreiche Versuche gemacht, die Reaktion unter veränderten Bedingungen vorzunehmen. Als wichtigste Feststellung ist die Notwendigkeit zu nennen, daß der $P_H$-Wert in gewissen Grenzen bleibt. Die Reaktion geht nicht in stark saurer oder stark alkalischer Lösung vor sich. Am besten hat sich die Benutzung von Karbonatpuffern bewährt, daneben sind Acetate brauchbar.

Alle Versuche, das Jod durch Oxydationsmittel zu ersetzen, sind gescheitert. Ferner scheint die Verwendung wässeriger Lösungen unbedingt erforderlich zu sein. Versuche mit Pyridin und Methanol mißlangen. Aethylalkohol kann wegen Jodoformbildung nicht verwendet werden.

Bemerkenswert ist, daß Dithianölsäure ebenfalls keinen Säurefaktis lieferte. Das verschiedene Verhalten der Isomeren gibt Anlaß, bei den üblichen Methoden der Faktisbildung eine gleichzeitige umlagernde Wirkung des Schwefels und des Schwefelchlorürs anzunehmen. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß die wahrscheinliche Höchstausbeute an Dithiansäuren bei der Reaktion von Schwefelchlorür mit Fettsäuren in der Größenordnung dieses Gleichgewichtes (60%) liegt. Vorher elaidiniertes Olivenöl lieferte mit scheinbar geringerer Wärmetönung Faktis als Olivenöl selbst (Elaidinierung ist exotherm). Genaue Messungen liegen nicht vor.

Olivenöl wird elaidiniert wie bei der Darstellung von Elaidinsäure. Nach dem Abpressen wird auf einem Tonteller getrocknet und durch

Umkristallisieren gereinigt (Jodzahl des Produktes 69). 8 g dieser Glyzeride bildeten mit 2 ccm Schwefelchlorür glatt weißen Faktis.

Einen Ueberblick über alle diese Versuche gibt folgende Tabelle:

Versuche zu anderer Darstellung von Säurefaktis.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 1) | Ersatz | von | $KHCO_3$ | durch | $K_2CO_3$ | : positiv |
| | 2) | „ | „ | „ | „ | $CH_3COOK$ | : „ |
| | 3) | „ | „ | „ | „ | $Na_2CO_3$ | : „ |
| | 4) | „ | „ | „ | „ | wenig KOH | : „ |
| | 5) | „ | „ | „ | „ | viel KOH | : negativ |
| | 6) | „ | „ | „ | „ | Pyridin | : „ |
| II. | 1) | „ | „ | $H_2O$ | „ | $CH_3OH$ | : „ |
| | 2) | „ | „ | „ | „ | Eisessig | : „ |
| | 3) | „ | „ | „ | „ | Pyridin | : „ |
| III. | 1) | „ | „ | Jod | „ | Br | : „ |
| | 2) | „ | „ | „ | „ | Cl | : „ |
| | 3) | „ | „ | „ | „ | KOBr | : „ |
| | 4) | „ | „ | „ | „ | KOCl | : „ |
| | 5) | „ | „ | „ | „ | KOSCN | : „ |
| | 6) | „ | „ | „ | „ | $KMnO_4$ | : „ |
| | 7) | „ | „ | „ | „ | $KJO_3$ | : „ |
| | 8) | „ | „ | „ | „ | $FeCl_3$ | : „ |
| IV. | 1) | „ | „ | Dithianelaidin- und -Brassidinsäure durch Dithianölsäure | | | : negativ. |

c) Bariumsalz der Faktislatex.

Die Bildung von Säurefaktis in Phasen lädt dazu ein, die einzelnen Stufen abzufangen und hierdurch den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Von besonderem Interesse war die Frage: Was geschieht beim Ansäuern der Faktislatex? Eine bloße Ausfällung der Säure aus der Seife kann den Vorgang nicht erschöpfend erklären; denn dieser Vorgang müßte reversibel sein. Andererseits sagt die Erklärung der irreversiblen Ausfällung eines Kolloids wenig.

Eine Abtrennung der Faktislatex aus der Lösung von ihren Reaktionspartnern Kaliumkarbonat, Kaliumjodid und möglicherweise entstandenem Kaliumjodat etc. ohne Ansäuern war durch Fällung mit Bariumchlorid möglich. In die heiße jodierte Lösung der Dithiansäureseifen wurde eine geeignete Menge Bariumchloridlösung gegeben, abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser aufgekocht und im Exsiccator getrocknet.

Erste Sorge mußte sein, das Vorliegen des Bariumsalzes der Faktislatex sicherzustellen. Wie zu erwarten, war der Barium-

gehalt zu hoch (durch eingeschlossenes Karbonat), der Schwefelgehalt entsprechend zu tief. Die Jodzahlen zeigten den üblichen Gang. In 2 Std. wurden 34, in 5 Std. 61 gefunden. Mit Acetylchlorid trat Faktisbildung ein.

Das bemerkenswerteste Resultat dieser Untersuchung ist die Feststellung, daß Jod und überhaupt Halogen in der Latex nicht vorhanden, d. h. chemisch gebunden ist. Der Niederschlag im Bombenrohr bei der Halogenbestimmung nach Carius (wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Barium entsteht auch Bariumsulfat) wurde mit Kaliumcyanid extrahiert. Beim Ansäuern trat nur schwache Opaleszenz auf. Die Abwesenheit von Halogen in der Latexsubstanz war also unbedingt sichergestellt.

Da das Bariumsalz vollkommen amorph und unlöslich war, konnte es nicht gereinigt werden, und somit konnten durch Verfolgung dieser Fährte keine weiteren Resultate erzielt werden. Auch das Kaliumsalz, erhalten durch Eindampfen der Faktislatex auf dem Wasserbade, zeigte keine günstigeren Eigenschaften.

### Diskussion der Struktur der Säurefaktis.

Eine etwa aufgestellte Theorie über den Reaktionsverlauf der Bildung von Säurefaktis aus Dithianfettsäuren muß folgenden experimentell gefundenen Tatsachen gerecht werden. Erstens muß ein Verbrauch von 4 Atomen Jod pro Molekül Dithiansäure ohne nennenswerte Aenderung der analytischen Zusammensetzung erklärt werden. Zweitens muß der Reaktionsverlauf in Phasen erklärt werden.

Staudinger hat durch ein umfangreiches Studium der Polymerisation von Styrolen Erkenntnisse über den Bau hochmolekularer Stoffe gewonnen, die in ihrer Anwendung auf Säurefaktis Aufschlüsse geben können. Die Herstellung von synthetischem Latex gelang Staudinger und E. Husemann[77]) durch 2- bis 6-tägiges Erhitzen von emulgiertem Styrol auf 30 bis 100°. Das Produkt hatte dasselbe Aussehen wie Kautschuklatex und entsprach diesem in seinen Eigenschaften vollkommen. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, sind die Teilchen kugelförmig.

Diese Feststellung enthebt uns der Notwendigkeit, die Polymerisation zu Säurefaktis chemisch zu erklären. Die Erklärung der letzten Bildungsphase von Säurefaktis, d. h. der Polymerisation als rein kolloidchemisches Phänomen steht in

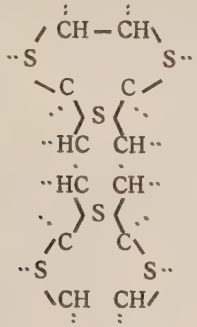
[77]) Staudinger u. E. Husemann: Ber. dtsch. chem. Ges. 68,1691 (1935).

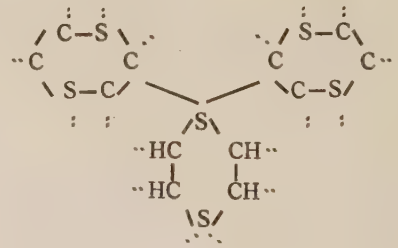
angenehmem Einklange mit der Beobachtung, daß Faktislatex kein Jod chemisch gebunden enthält und auch in seinem sonstigen chemischen Verhalten keine Abweichungen von Säurefaktis zeigt.

Es bleibt somit nur noch übrig, Klarheit über den Reaktionsverlauf beim Jodieren der Dithianfettsäuren zu schaffen. Grundsätzlich gibt es 3 Möglichkeiten, um die Einwirkung von Jod auf den Dithianring zu erklären. Erstens könnte das Jod am Schwefel angreifen und -S-S-Bindungen erzeugen. Zweitens könnte nach einer intermediären Jodaddition des Schwefels durch Reaktion mit den Kohlenstoffatomen des Ringes unter Abspaltung von Jodwasserstoff Bildung von -S-C-Bindungen stattfinden. Drittens könnte die Reaktion mit einer Substitution des Wasserstoffs an den Kohlenstoffatomen des Dithianringes beginnen und unter Jodwasserstoffabspaltung -C-C-Bindungen herbeiführen.

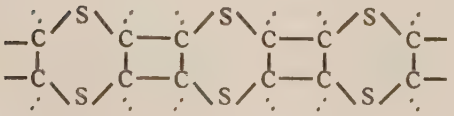
Die erste Möglichkeit scheidet aus, weil sie nicht die Entstehung von Jodwasserstoff ohne gleichzeitige Sauerstoffaufnahme in das Molekül erklären kann. Wie der analytische Befund zeigte, hat keine erhebliche Aenderung der Zusammensetzung, wie sie eine Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff bedeuten würde, stattgefunden. Die beiden anderen erwogenen Möglichkeiten würden zu Gebilden folgender Art führen:

I.

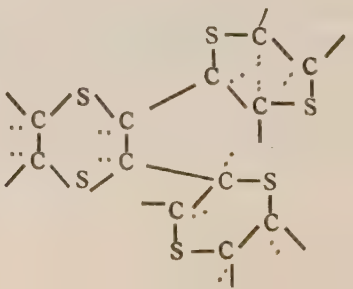




II.

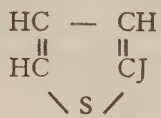


oder



Die aliphatischen Seitenketten sind in vorstehenden Formeln zur Erhöhung der Uebersicht nur durch Punkte angedeutet.

Die Formeln unter I. haben eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil sie zugleich die wichtige Rolle des Schwefels in allen Faktissorten erklären könnten. Jedoch müssen auch die Formeln unter II. berücksichtigt werden, weil eine Reaktion des Thiophens, in welchem der Schwefel ähnlich gebunden ist wie im Dithian, hierfür eine Stütze bildet. Aus Thiophen und Jod entsteht bei Zusatz von Quecksilberoxyd nach V. Meyer und Kreis[78]) durch eine Substitutionsreaktion Jodthiophen.



Zur Entscheidung zwischen Fadenmolekülen und dreidimensionalen Molekülen könnten, wie auch von Staudinger und Heuer[79]) geschehen ist, Quellversuche herangezogen werden. Wie das Studium dieser beiden Autoren über die Polymerisation des monomeren Styrols, bei welchen nur Fadenmoleküle gebildet werden können, zeigt, sind die unbegrenzt quellbaren, also löslichen Produkte, aus Fadenmolekülen aufgebaut. Nach drei Richtungen miteinander verknüpfte Gebilde entstehen schon durch Beimengung von nur 0,01% p-Divinylbenzol. Das entstandene Polymerisat ist nur begrenzt quellbar. Durch Polymerisation von Divinylbenzol allein entstehen fast nicht quellbare Produkte. Unterschiede der Quellbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln werden beobachtet und darauf zurückgeführt, daß die Lösungsmittelmoleküle die dreidimensionalen Moleküle des Polystyrols verschieden solvatisieren. Da gute Quellbarkeit der Polymerisate in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schlechte dagegen in Essigester und Butylacetat gefunden wurde, wird geschlossen, daß in letzteren nur die Phenylgruppe solvatisiert wird.

In Fortsetzung dieser Arbeit von Staudinger und Husemann[80]) wurden gefunden, daß keine direkte Proportionalität zwischen der Menge des Divinylbenzols, das zur Verknüpfung der Fäden notwendig ist, und der Länge der Fadenmoleküle besteht. Ferner sind lange Fadenmoleküle derartig mit dreidimensionalen Molekülen verfilzt, daß sie sich nicht herauslösen lassen. Die Fäden sind also starr-elastisch.

---

[78]) V. Meyer u. Kreis: Ber. dtsch. chem. Ges. 17,1559 (1884).
[79]) Staudinger u. Heuer: Ber. dtsch. chem. Ges. 67,1164 (1934).
[80]) Staudinger u. Husemann: Ber. dtsch. chem. Ges. 68,1620 (1935).

Auf letztere Tatsache war bereits bei der Reinigung des Säurefaktis von unveränderten Fettsäuren hingewiesen worden. Es erwies sich als unmöglich, beigemengte Fettsäuren, wie etwa Elaidinsäure durch Waschen und Auskochen mit organischen Lösungsmitteln restlos zu entfernen.

Im Zusammenhang hiermit deutet die sehr begrenzte Quellbarkeit des Säurefaktis in organischen Lösungsmitteln auf ein stark verfilztes dreidimensionales Gebilde. Demnach hätte die erste der in der Diskussion unter II. erwogenen Formeln auszuscheiden.

Nähere Aufschüsse über den Charakter der Reaktion und die weitere Verknüpfung der Dithianfettsäuren zu höhermolekularen Stoffen gibt möglicherweise eine Untersuchung, weshalb das Jod nur in wässerigem Medium und nur bei bestimmten PH-Werten die Säurefaktisreaktion liefert.

**Technische Verwendungsmöglichkeiten für Säurefaktis.**

Wegen seiner Freiheit von Halogen und gleichzeitigen hellen Farbe dürfte gerade Säurefaktis allen anderen Sorten überlegen sein.

Die hervorragenste Eigenschaft des Säurefaktis ist seine Reinheit, welche ihm allen ähnlichen Mitteln gegenüber eine bedeutende Ueberlegenheit insbesondere bei der Herstellung von Gummiartikeln für das Nahrungsmittelgewerbe gibt. Geschmacksbeeinflussung ist hier völlig ausgeschlossen. Daher kann unbeschränkte Verwendung zu Konservenringen, Bierschläuchen, Flaschenscheiben für Mineralwasser etc. erfolgen.

Enorm ist ferner die Saugkraft des Säurefaktis. Hier ergäbe sich eine Möglichkeit, den sehr unangenehmen Holzölfaktis bei der Aufsaugung von Nitroglyzerin zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen zu ersetzen. Die Möglichkeit, den Säurefaktis als Adsorptionsmittel zu benutzen, wurde schon erwähnt.

Bisher war Faktis nur in festem Zustand bekannt. Brauchbare Lösungsmittel gibt es nicht. Auch die Durchvulkanisation der noch halbfesten Mischungen erfolgt so schnell, daß mit ihnen Operationen kaum vorgenommen werden können. In den letzten Monaten ist ein Patent zur Darstellung von schmelzbarem Faktis angemeldet, aber inzwischen wieder zurückgezogen worden.

Wie schon erwähnt, stellt Faktislatex, die durch Behandlung der Seifen von Dithianfettsäuren in annähernd neutraler Lösung mit Jod gewonnen wird, eine klare, filtrierbare Lösung dar.

Dieser Faktislatex erschließt unter Umständen der Technik neue Möglichkeiten, zumal wenn es gelingt, das Jod durch ein billigeres Oxydationsmittel zu ersetzen.

In vollkommener Analogie zur Kautschuklatex kann der Faktis durch Ansäuern ausgefällt werden. Ja, man kann Kautschuklatex und Faktislatex mischen und Faktis mit Kautschuk gemeinsam durch Ansäuern fällen. Man würde hierdurch bei technischer Anwendung erheblich an Kosten für Misch- und Walzarbeit sparen. Auch elektrolytisch oder durch Dialyse kann die Faktislatex ausgeflockt werden. Daher könnte Verwendung zur Oberflächenveredelung und Imprägnierung sowie zur Herstellung säurebeständiger Behälter, Gewebe etc. erfolgen.

---

## Ergebnis.

1) Die Einwirkungsprodukte von Laugen auf rhodanierte Fettsäuren sind bimolekular und wahrscheinlich Derivate des Dithians.

2) Mit diesen Produkten sind die Reaktionsprodukte von Schwefelchlorür mit ungesättigten Fettsäuren wahrscheinlich identisch.

3) Diese Produkte liefern durch Oxydation mit 4 Atomen Jod in wässriger Lösung bei Einhaltung bestimmter P H-Werte ein kautschukähnliches Gel, das Säurefaktis genannt wurde.

4) Säurefaktis kann durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden.

5) Ein Zwischenprodukt bei der Bildung von Säurefaktis, das Faktislatex genannt wurde, enthält kein Halogen.

---

## Zur Theorie der Faktisbildung.

Hier soll nicht in dem alten Streit: Substitutions- oder Additionstheorie weiter Stellung genommen werden; denn das ist ohne zusätzliche Aussagen gleichgültig. Es soll auch keine neue Theorie aufgestellt werden, vielmehr sollen die Möglichkeiten zu einer endgültigen Klärung des Fragenkomplexes ins Auge gefaßt werden.

Bevor an eine Erklärung der Faktisbildung und an eine Strukturformel gedacht werden kann, muß man sich die Frage vorlegen, ob Faktis eine im chemischen Sinne einheitliche Substanz ist, d. h. ob die Verknüpfung der Fettsäuremoleküle bei allen Arten von Faktis nach dem gleichen Prinzip erfolgt und ob sie überhaupt bei ein und derselben Substanz einheitlich ist.

Diese Frage zu entscheiden, gibt es bislang keine Kriterien. Und solche konnten bisher auch nicht gefunden werden, weil sich niemand mit chemisch einheitlichen Substanzen befaßte. Vielmehr wurden immer die Oele, wie sie die Natur liefert, in ihrer gemischten Zusammensetzung verwendet.

Das erste Präparat, bei welchem überhaupt die Voraussetzungen für das Vorliegen einer einheitlichen Zusammensetzung gegeben sind, ist der Säurefaktis. Andere geeignete Faktissorten könnte man vielleicht durch Verwendung chemisch reiner Glyzeride und Verarbeitung nach bekannten Methoden erhalten. Vergleichendes Studium dieser Präparate könnte Kriterien für die chemische Kennzeichnung von Faktissorten liefern.

Grundsätzlich scheint es sehr verschiedene Möglichkeiten der Verknüpfung zu faktisähnlichen Massen zu geben. Neben der üblichen, mit Schwefelbindung diskutierten, kommt Kondensation von Doppelbindungen in Frage. Beispiele hierfür liegen wahrscheinlich im Voltolfaktis und im Holzölfaktis vor.

Bei der Voltolisierung der Oele beobachtete man als Nebenprodukt sogenannte Voltolfische, die nach Nernst durch elektrische Wechselentladungen durch Jonen- und Elektronenstoß polymerisiert sind. Von Hock[81]) wurde dieses Nebenprodukt Voltolfaktis genannt und seine Darstellung in größeren Mengen versucht. Es ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und verseifbar. Es hat weitgehende technologische Aehnlichkeit mit Faktis, doch ist es qualitativ unterlegen.

Holzöl ohne Schwefel oder Schwefelchlorür einige Zeit auf 300° erhitzt, liefert ein faktisähnliches Produkt, das leicht verbrennlich ist und daher zum Aufsaugen von Nitroglyzerin zur

[81]) L. Hock: Kautschuk 65 (1926).

Herstellung von Sicherheitssprengstoffen dient. Das völlig neutrale Produkt eignet sich nicht zur Verarbeitung mit Kautschuk, weil es begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht und das Gummi durch Oxydation verdirbt.

Auch das Vorhandensein von ätherartiger Verknüpfung der Fettsäuren erscheint durchaus nicht unmöglich. Das U.S.A.-Patent 1959478 (Keller) stellt kautschukähnliche Massen aus halogenierten Fettsäuren durch Erhitzen mit Alkali dar.

Es erscheint indessen durchaus möglich, reine Faktissorten nach Quellbarkeit, Jodzahl, Jodid - Jodat - Zahl, Produkten der reduktiven Verseifung etc. in chemisch einheitliche Klassen einzuteilen und diese zu erforschen.

Zweifellos können auf diesem Gebiete noch große Erfolge erzielt werden. Erst neuerdings gelingt es, synthetische Substanzen herzustellen, welche dem Naturkautschuk wenigstens in mancher Hinsicht überlegen sind, wie z. B. das Thiokol. Wir nähern uns merklich dem Ziele, durch billige Massenfabrikation Rohstoffe für unsere Industrie zu synthetisieren, welche die Naturprodukte in jeder nur gewünschten Hinsicht übertreffen.

# Lebenslauf.

Am 2. Okt. 1910 wurde ich, Rudolf Salchow, als Sohn des Rektors Rudolf Salchow in Herford (Westf.) geboren. In Hamm besuchte ich die Realabteilung des Gymnasiums und ab Obersekunda das Realgymnasium daselbst bis zur Reifeprüfung, die ich Ostern 1931 bestand. Anschließend begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen und setzte es an der Universität Münster fort, wo ich Februar 1933 das erste, März 1934 das zweite Verbandsexamen bestand. Anschließend begann ich am Institut für Pharmazie und chemische Technologie in Münster bei Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann die vorliegende Arbeit, die ich im September 1935 beendete.

Vorstehende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und chemische Technologie der Universität Münster in Westfalen ausgeführt.

Die Anregungen zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann, dem ich an dieser Stelle für die wohlwollende Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen verbindlichsten Dank sage.

---